

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-015364

(43)Date of publication of application : 17.01.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/097
G03G 9/083
G03G 9/087
// C09B 45/14
C09B 45/16
C09B 45/22

(21)Application number : 2001-196519

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 28.06.2001

(72)Inventor : IIDA HIDETO
KASUYA TAKASHIGE
YUSA HIROSHI
OGAWA YOSHIHIRO
YAMAZAKI KATSUHISA
MORIBE SHUHEI
TANIGAWA HIROHIDE

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner having improved low temperature fixability and anti-offsetting property, forming a high quality toner image, having fog-free stable electrostatic charge performance even in long-term lasting use and having excellent long-term preservability.

SOLUTION: The toner comprises a bonding resin, a colorant and an organometallic compound, the organometallic compound is an azo iron compound formed from a monoazo compound having at least one substituent selected from alkyl and carbamoyl groups and two hydroxyl groups capable of bonding to iron atoms, and the bonding resin contains one or more members selected from the group comprising at least (i) a mixture of a vinyl resin having >1 to <100 mgKOH/g acid value and having an acrylic acid or methacrylic acid unit with a vinyl resin having a glycidyl group, (ii) a vinyl resin having >1 to <100 mgKOH/g acid value and having an acrylic acid or methacrylic acid unit and a glycidyl group and (iii) a vinyl resin in which an acrylic acid or methacrylic acid unit has reacted with a glycidyl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

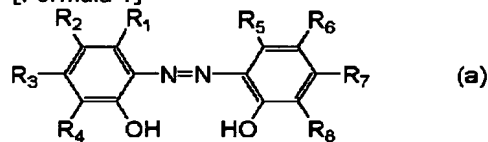
[Claim(s)]

[Claim 1] It is the toner which contains binding resin, a coloring agent, and an organometallic compound at least. Said organometallic compound At least one alkyl group and the substituent chosen from a carbamoyl group, It is the azo iron compound which may be generated from the monoazo compound which has an iron atom and two combinable hydroxyl groups. The mixture of the vinyl resin with which (i) acid number exceeds 1 mgKOH/g at least, and this binding resin has the acrylic acid or methacrylic-acid unit of less than 100 mgKOH/g, and the vinyl resin which has a glycidyl group, (ii) Vinyl resin which the acid number exceeds 1 mgKOH/g and has the acrylic acid or methacrylic-acid unit, and glycidyl group of less than 100 mgKOH/g, And (iii) the toner characterized by containing one or more sorts of members chosen from the group who consists of vinyl resin to which the acrylic acid or the methacrylic-acid unit, and the glycidyl group reacted.

[Claim 2] The toner according to claim 1 which said azo compound has at least one alkyl group as a substituent, and is characterized by being crystallinity.

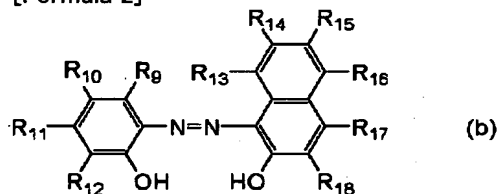
[Claim 3] The toner according to claim 1 or 2 characterized by expressing said monoazo compound with the following general formula (a), (b), or (c).

[Formula 1]



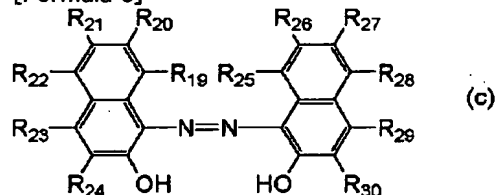
(The inside R1-R8 of a formula expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, a carbamoyl group, or an alkyl group, respectively.)

[Formula 2]



(The inside R9-R18 of a formula expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, a carbamoyl group, or an alkyl group, respectively.)

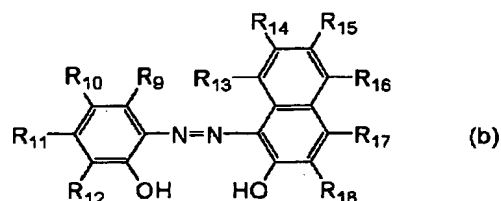
[Formula 3]



(The inside R19-R30 of a formula expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, a carbamoyl group, or an alkyl group, respectively.)

[Claim 4] The toner according to claim 1 or 2 characterized by expressing said monoazo compound with the following general formula (b).

[Formula 4]



(The inside R9-R18 of a formula expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, respectively, and at least one of R13-R18 is an alkyl group.)

[Claim 5] The toner according to claim 1 to 4 characterized by said monoazo compound having the alkyl group of carbon numbers 4-12 as a substituent.

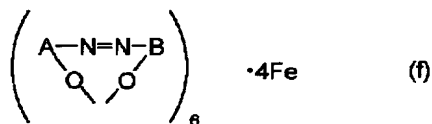
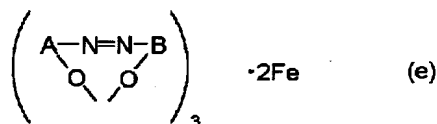
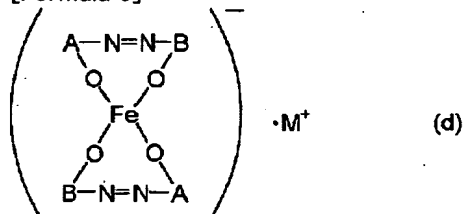
[Claim 6] The toner according to claim 5 characterized by said monoazo compound having the alkyl group of carbon numbers 6-10 as a substituent.

[Claim 7] The toner according to claim 5 characterized by said monoazo compound having the 3rd class alkyl group of carbon numbers 4-12 as a substituent.

[Claim 8] The toner according to claim 5 characterized by said monoazo compound having the 3rd class alkyl group of carbon numbers 6-10 as a substituent.

[Claim 9] Said azo iron compound is a toner according to claim 1 to 8 characterized by what is expressed with the following general formula (d), (e), or (f).

[Formula 5]



(The inside A and B of a formula (d), (e), and (f) expresses independently o-phenylene or 1, and 2-naphthylene, respectively, and has one or more alkyl groups or carbamoyl groups in either A or B at least.) Moreover, A and B may have the halogen atom further as a substituent, respectively. M is a cation and expresses a hydrogen ion, alkali-metal ion, ammonium ion, and organic ammonium ion.

[Claim 10] The toner according to claim 1 to 9 characterized by carrying out 0.1-10 mass section content of said azo iron compound to said binding resin 100 mass section.

[Claim 11] The toner according to claim 1 to 10 characterized by for number average molecular weight (Mn) being 1,000 thru/or 40,000, and weight average molecular weight (Mw) being 10,000 thru/or 10,000,000 in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in this toner.

[Claim 12] The toner according to claim 1 to 11 characterized by having the Main peak to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in this toner.

[Claim 13] The toner according to claim 1 to 12 characterized by having at least one peak, respectively to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 and molecular weight 50,000 thru/or the field of 10,000,000 in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in this toner.

[Claim 14] The toner according to claim 13 characterized by having at least one peak, respectively to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 and molecular weight 800,000 thru/or the field of 10,000,000 in these molecular weight distribution.

[Claim 15] The toner according to claim 13 characterized by having at least one peak, respectively to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000, molecular weight 50,000 or the field of 800,000 and molecular weight 800,000 thru/or the field of 10,000,000 in these molecular weight distribution.

[Claim 16] It sets to these molecular weight distribution, and a with a molecular weight of 100,000 or more peak area

is 5 thru/or 40% of toner according to claim 11 to 15 which comes out comparatively and is characterized by a certain thing to the whole peak area.

[Claim 17] The binding resinous principle of this toner is a toner according to claim 1 to 16 characterized for THF insoluble matter by 0.1 thru/or doing 60 mass % content of.

[Claim 18] The toner according to claim 1 to 17 characterized by the acid numbers of the THF meltable component of this toner being 0.1 thru/or 50 mgKOH/g.

[Claim 19] Said coloring agent is a toner according to claim 1 to 18 which is a magnetic oxide of iron and is characterized by carrying out 20-200 mass section content to the binding resin 100 mass section.

[Claim 20] Said magnetic oxide of iron is a toner according to claim 19 characterized by containing a different-species element at a rate of 0.05 - 10 mass % on the basis of a magnetic oxide of iron.

[Claim 21] The toner according to claim 20 characterized by said different-species element being an element chosen from magnesium, aluminum, silicon, Linn, and sulfur.

[Claim 22] The toner according to claim 1 to 21 characterized by a weight mean diameter being 2.5-10 micrometers.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner used for the toner for developing the electrostatic-charge latent image in the image formation approaches, such as electrophotography and electrostatic recording, or the image formation approach of a toner jet method.

[0002]

[Description of the Prior Art] A toner needs to have forward or negative charge according to the polarity of the electrostatic latent image which should be developed. In order to make a toner hold a charge, the frictional electrification nature of the resin which is the component of a toner can also be used, but since electrification of a toner is not stabilized by this approach, the standup of concentration is late and it is easy to produce fogging. Then, in order to give desired frictional electrification nature to a toner, an electric charge control agent is added by the toner.

[0003] The resin with which the electric charge control agent known for the technical field concerned contains metallic complexes, such as a metallic complex of a monoazo color, hydroxycarboxylic acid, dicarboxylic acid, and aromatic series diol, and an acid component as a negative frictional electrification nature electric charge control agent is known today. As a forward frictional electrification nature electric charge control agent, the polymer which has the Nigrosine color, azine dye, triphenylmethane color system dyes and pigments, quaternary ammonium salt, and quaternary ammonium salt in a side chain is known.

[0004] However, generally many of metal complexes of azo dye structure used as an electric charge control agent decompose or change with change [of mechanical friction, scarce for example, an impact and temperature, or humidity conditions], electric impact, and light exposures etc. to stability, and an early electric charge controllability is easy to be lost. Moreover, it had left many problems in respect of the stability of quality, dependability, etc., including the impure chemical which does not have the electric charge control effectiveness by the difference between the problem to the stability of a charge, the manufacture approach, etc. even if it has the electrification grant nature of practical use level in many cases.

[0005] From a viewpoint of frictional electrification grant, although the metallic complex compound of the monoazo color currently indicated by JP,9-169919,A is excellent, the development which was not concerned with an environmental variation, the passage of time, and an operating condition, but was stabilized is obtained, and by the time it controls toner **** to the superfluous Rhine image, it will not have resulted.

[0006] Although the metallic complex of the shape of amorphous [which is indicated by JP,11-7164,A] was excellent in the dispersibility and electrification nature in the inside of a toner, since it was comparatively soft, adhesion of a toner in a photo conductor and degradation of a toner progressed by long-term use of a toner, and it had the problem of development nature falling gradually.

[0007] Although it is related with the process established on imprint sheets, such as paper, in a toner image on the other hand and various approaches and equipment are proposed and developed, a current but general approach is a heating sticking-by-pressure method with a heat roller. The heating sticking-by-pressure method with a heat roller is fixed to the heat roller front face which formed the front face with the ingredient which has a mold-release characteristic to a toner by passing the toner image of an established sheet, contacting under pressurization. This approach has the very good thermal efficiency at the time of a toner image being established on an established sheet, in order to contact under pressurization of the front face of a heat roller and the toner image of an established sheet, and it can be established quickly.

[0008] However, the heat roller fixing method used abundantly conventionally [above-mentioned] In order to prevent the so-called offset phenomenon which a toner transfers to poor fixing by changing the temperature of a heat roller by passage or other external factors of imprint material, and a heating roller While maintaining a heating roller to the optimal temperature requirement, for that having to enlarge the heat capacity of a heating roller or a heating object and needing big power for this, it results in causing enlargement and the temperature up inside the plane of image formation equipment.

[0009] Then, from the former, a toner was not made to adhere to a fixing roller front face, or the means of various many ways has been proposed in order to raise low-temperature fixable one. For example, in order to form a roller front face by the ingredient and silicone rubber which were excellent in the mold-release characteristic to the toner, fluororesin, etc. and to prevent fatigue of offset prevention and a roller front face further, covering a roller front face with the thin film of the good liquid of a mold-release characteristic like silicone oil is performed. However, this

approach has the trouble of an anchorage device becoming complicated too and equipment being enlarged in that offset of a toner is prevented, since the equipment for supplying the liquid for offset prevention is required, although it is very effective.

[0010] Therefore, in order to realize the efficient fixing approach, attaining fixable [to the good imprint material of toner *****], offset prevention, etc., in addition to the above anchorage devices, the place undertaken to the property of a toner becomes very large.

[0011] That is, from a viewpoint especially of an offset prevention technique, the present condition of the offset-proof approach by supply of the liquid for offset prevention is that development of a high toner of the large offset-proof nature of a fixing temperature field is desired strongly desirable rather. Then, since the mold-release characteristic of the toner itself is increased, the approach of adding waxes which are enough fused at the time of heating, such as low molecular weight polyethylene and low molecular weight polypropylene, is also performed, but while it is effective in offset prevention, since the increase of coherent and the electrification property of a toner become unstable, it is easy to cause the fall of the development nature at the time of durability. Then, the device which adds amelioration to binder resin as other approaches is tried [that it is various and].

[0012] For example, in order to prevent offset, the glass transition temperature (T_g) and molecular weight of binder resin in a toner are raised, and how to raise the melting viscoelasticity of a toner is also learned. However, when the offset phenomenon has been improved by such approach, although effect does not give so much development nature, fixable becomes inadequate, and the problem that it is [whenever / low-temperature / which is demanded in development/ high-speed /-izing or energy saving] inferior, fixable, i.e., the low-temperature fixable one, in the bottom, arises.

[0013] In order to improve the low-temperature fixable one of a toner, it is required that T_g and molecular weight of the binder resin which it is necessary to reduce the viscosity of the toner at the time of melting, and needs to enlarge a touch area with a fixing member, for this reason is used should be made low.

[0014] That is, since low-temperature fixable one and offset-proof nature have the opposite whole surface, development of the toner which is satisfied with coincidence of these functions is very difficult for them.

[0015] In order to solve this problem, a cross linking agent and a molecular-weight regulator are added to JP,51-23354,B, the toner which consists of a vinyl system polymer over which the bridge was constructed moderately is indicated, and many toners of the blend system which combined T_g , molecular weight, and a gel content are further proposed in the vinyl system polymer.

[0016] The toner containing a part for such a vinyl system polymer over which the bridge was constructed, or gel shows the effectiveness which was excellent in offset-proof nature. However, if this vinyl system polymer over which the bridge was constructed is used as a toner raw material in making these contain, at the melting kneading process at the time of toner manufacture, internal friction in a polymer will become very large, and big shearing force will be applied to a polymer. For this reason, in many cases, cutting of a chain takes place, the fall of melt viscosity is caused, and it has a bad influence on offset-proof nature.

[0017] Then, in order to solve this, in JP,55-90509,A, the 57-178249 official report, the 57-178250 official report, and the 60-4946 official report, carrying out a pyrogenetic reaction at the time of melting kneading, making the cross linked polymer form using the resin and metallic compounds which have a carboxylic acid as a toner raw material, and making it contain in a toner is introduced.

[0018] Moreover, the binder and polyvalent metal compound which make a vinyl system resin monomer and a still more unique monoester compound an indispensable configuration unit are made to react, and constructing a bridge through a metal is indicated by JP,61-110155,A and the 61-110156 official report.

[0019] Moreover, in JP,63-214760,A, the 63-217362 official report, the 63-217363 official report, and the 63-217364 official report, having the molecular weight distribution divided into two groups of low molecular weight and the amount of giant molecules, making the carboxylic-acid radical and polyvalent metal ion which were contained in the low-molecular-weight side react, and making a bridge construct (the dispersion liquid of metallic compounds being made to warm [they add them and] and react to the solution obtained by carrying out solution polymerization) is indicated.

[0020] Moreover, the molecular weight of the low molecular weight constituent in binding resin and the amount component of macromolecules, a mixing ratio, the acid number, and its ratio are controlled by JP,2-168264,A, the 2-235069 official report, the 5-173363 official report, the 5-173366 official report, and the 5-241371 official report, and the binder constituent for toners and toner which improved fixable, offset-proof nature, etc. are proposed in them.

[0021] Moreover, in JP,62-9256,A, it is indicated about the binder constituent for toners which blended the vinyl system resin with which molecular weight differs from the resin acid number, and whose number is two.

[0022] Moreover, in JP,3-63661,A, the 3-63662 official report, the 3-63663 official report, and the 3-118552 official report, making metallic compounds react to a carboxyl group content vinyl copolymer and a glycidyl group content vinyl copolymer, and making them construct a bridge is indicated.

[0023] Moreover, in JP,62-194260,A, JP,6-11890,A, a 6-222612 official report, a 7-20654 official report, a 9-185182 official report, the 9-244295 official report, the 9-319410 official report, the 10-87837 official report, and the 10-90943 official report, using glycidyl group content resin as a cross linking agent, in the resin constituent which consists of carboxyl group content resin, a part for molecular weight distribution and gel, the acid number, epoxy value, etc. are controlled, and the binder constituent for toners and toner which improved fixable, offset-proof nature, etc. are proposed.

[0024] These proposals described above have the effectiveness which was excellent to the offset-proof disposition top. However, in the system of a higher process speed, it has left the room of amelioration, such as moisture absorption under a high-humidity environment, control of the charge up under a damp environment, and a formation condition of the chain-like toner on the toner support accompanying it. Moreover, the further improvement is needed also for the people's opinion of simple and an energy-saving fixing assembly also about low-temperature fixable one and offset-proof nature at intervals.

[0025]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to offer the toner which canceled the above-mentioned trouble.

[0026] That is, this invention improves low-temperature fixable one and offset-proof nature, forms a quality toner image, has the electrification engine performance which does not have fogging and was stabilized also in long-term durability-use, and makes it a technical problem to offer a toner excellent in long-term shelf life.

[0027] Moreover, this invention makes it a technical problem to offer the toner in which each component is distributing to homogeneity and has the same outstanding image property as the first stage also in prolonged use in a toner particle.

[0028] Moreover, this invention makes it a technical problem to offer the toner which is compatible in the low-temperature fixable one of a toner, and high endurance also in a high-speed process speed.

[0029] Moreover, this invention prevents the toner welding to a photo conductor over long-term use, and makes it a technical problem to offer the toner which has the outstanding image property equivalent to the first stage in long-term use.

[0030] Furthermore, this invention controls **** of the superfluous toner to the Rhine image, and formation of high resolving and a highly minute image is more possible for it, and it makes it a technical problem to offer a toner with little consumption.

[0031]

[Means for Solving the Problem] The substituent chosen from at least one alkyl group and a carbamoyl group as a result of repeating research wholeheartedly about the presentation of a toner, in order that this invention persons may solve the above-mentioned technical problem. It is used for a toner, using as an electric charge control agent the azo iron compound which may be generated from the monoazo compound which has iron and two combinable hydroxyl groups. And the mixture of the vinyl resin with which binding resin has at least the vinyl resin which (i) acid number exceeds 1 mgKOH/g and has the acrylic acid or methacrylic-acid unit of less than 100 mgKOH/g, and a glycidyl group, (ii) Vinyl resin which the acid number exceeds 1 mgKOH/g and has the acrylic acid or methacrylic-acid unit, and glycidyl group of less than 100 mgKOH/g. And (iii) by having one or more sorts of members chosen from the group who consists of vinyl resin to which the acrylic acid or the methacrylic-acid unit, and the glycidyl group reacted. It found out that good electrification nature was shown under high-humidity/temperature and a low-humidity/temperature environment, controlled **** of the superfluous toner to the Rhine image, and a toner with little consumption was obtained, maintaining the electrification stability of the toner over a long period of time, and the electrification homogeneity at the time of toner mixing.

[0032] That is, the toner of this invention is as follows.

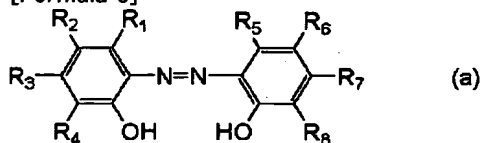
[0033] It is the toner which contains binding resin, a coloring agent, and an organometallic compound at least. (1) Said organometallic compound At least one alkyl group and the substituent chosen from a carbamoyl group, It is the azo iron compound which may be generated from the monoazo compound which has an iron atom and two combinable hydroxyl groups. And the mixture of the vinyl resin with which this binding resin has at least the vinyl resin which (i) acid number exceeds 1 mgKOH/g and has the acrylic acid or methacrylic-acid unit of less than 100 mgKOH/g, and a glycidyl group, (ii) Vinyl resin which the acid number exceeds 1 mgKOH/g and has the acrylic acid or methacrylic-acid unit, and glycidyl group of less than 100 mgKOH/g. And (iii) the toner characterized by having one or more sorts of members chosen from the group who consists of vinyl resin to which the acrylic acid or the methacrylic-acid unit, and the glycidyl group reacted.

[0034] (2) The toner of (1) with which said azo iron compound has at least one alkyl group, and is characterized by being crystallinity.

[0035] (3) The toner of (1) or (2) characterized by expressing said monoazo compound with the following general formula (a), (b), or (c).

[0036]

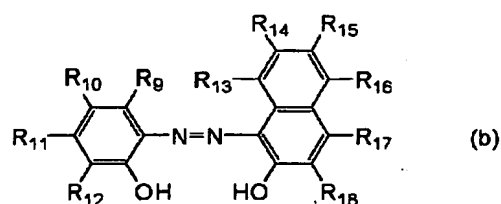
[Formula 6]



(The inside R1-R8 of a formula expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, a carbamoyl group, or an alkyl group, respectively.)

[0037]

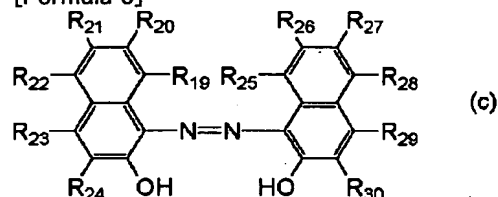
[Formula 7]



(The inside R9-R18 of a formula expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, a carbamoyl group, or an alkyl group, respectively.)

[0038]

[Formula 8]

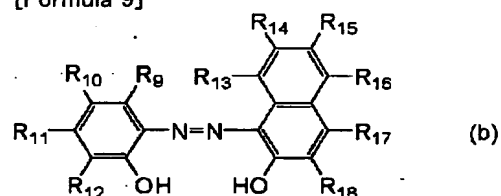


(The inside R19-R30 of a formula expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, a carbamoyl group, or an alkyl group, respectively.)

[0039] (4) The toner of (1) or (2) characterized by expressing said monoazo compound with the following general formula (b).

[0040]

[Formula 9]



(The inside R9-R18 of a formula expresses independently a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group, respectively, and at least one of R13-R18 is an alkyl group.)

[0041] (5) One toner of (1) - (4) characterized by said monoazo compound having the alkyl group of carbon numbers 4-12 as a substituent.

[0042] (6) The toner of (5) characterized by said monoazo compound having the alkyl group of carbon numbers 6-10 as a substituent.

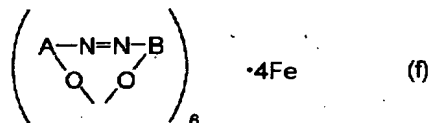
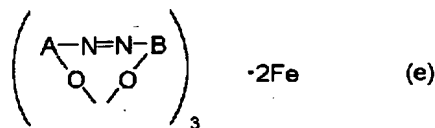
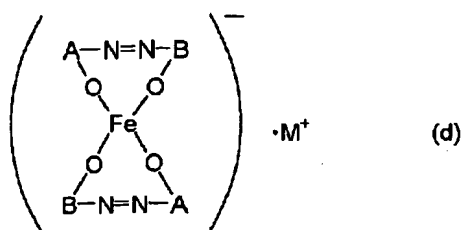
[0043] (7) The toner of (5) characterized by said monoazo compound having the 3rd class alkyl group of carbon numbers 4-12 as a substituent.

[0044] (8) The toner of (5) characterized by said monoazo compound having the 3rd class alkyl group of carbon numbers 6-10 as a substituent.

[0045] (9) Said azo iron compound is one toner of (1) - (8) characterized by what is expressed with the following general formula (d), (e), or (f).

[0046]

[Formula 10]



(The inside A and B of a formula (d), (e), and (f) expresses independently o-phenylene or 1, and 2-naphthylene, respectively, and has one or more alkyl groups or carbamoyl groups in either A or B at least.) Moreover, A and B may have the halogen atom further as a substituent, respectively. M is a cation and expresses a hydrogen ion, alkali-metal ion, ammonium ion, and organic ammonium ion.

[0047] (10) One toner of (1) - (9) characterized by carrying out 0.1-10 mass section content of said azo iron compound to said binding resin 100 mass section.

[0048] (11) One toner of (1) - (10) characterized by for number average molecular weight (Mn) being 1,000 thru/or 40,000, and weight average molecular weight (Mw) being 10,000 thru/or 10,000,000 in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in this toner.

[0049] (12) One toner of (1) - (11) characterized by having at least one Maine peak to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in this toner.

[0050] (13) this — a toner — inside — a tetrahydrofuran (THF) — extractives — gel permeation chromatography (GPC) — measuring — having — molecular weight distribution — setting — molecular weight — 4,000 — or — 30,000 — a field — and — molecular weight — 50,000 — or — 10,000,000 — a field — respectively — at least — one — a ** — a peak — having — things — the description — ** — carrying out — (— one —) - (— 12 —) — either — a toner .

[0051] (14) The toner of (13) characterized by having at least one peak, respectively to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 and molecular weight 800,000 thru/or the field of 10,000,000 in these molecular weight distribution.

[0052] (15) The toner of (13) characterized by having at least one peak, respectively to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000, molecular weight 50,000 or the field of 800,000 and molecular weight 800,000 thru/or the field of 10,000,000 in these molecular weight distribution.

[0053] (16) these molecular weight distribution — setting — a with a molecular weight of 100,000 or more peak area — the whole peak area — receiving — 5 thru/or 40% of one toner of (11) - (15) which comes out comparatively and is characterized by a certain thing.

[0054] (17) The binding resinous principle of this toner is the toner of either 0.1 thru/or 60 mass %(1) characterized by containing - (16) about THF insoluble matter.

[0055] (18) One toner of (1) - (17) characterized by the acid numbers of the THF meltable component of this toner being 0.1 thru/or 50 mgKOH/g.

[0056] (19) Said coloring agent is one toner of (1) - (18) which is a magnetic oxide of iron and is characterized by carrying out 20-200 mass section content to the binding resin 100 mass section.

[0057] (20) An account magnetic oxide of iron is the toner of (19) characterized by containing a different-species element at a rate of 0.05 - 10 mass % on the basis of a magnetic oxide of iron.

[0058] (21) The toner of (20) characterized by said different-species element being an element chosen from magnesium, aluminum, silicon, Lynn, and sulfur.

[0059] (22) One toner of (1) - (21) characterized by a weight mean diameter being 2.5-10 micrometers.

[0060]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained.

[0061] The substituent as which this invention persons are wholeheartedly chosen from at least one alkyl group and a carbamoyl group as a result of examination. It is used for a toner, using as an electric charge control agent the azo iron compound which may be generated from the monoazo compound which has iron and two combinable hydroxyl groups. And [whether binding resin contains the mixture of the vinyl resin with which the acid number has at least the vinyl resin which exceeds 1 mgKOH/g and has the acrylic acid or methacrylic-acid unit of less than 100

mgKOH/g, and a glycidyl group, and] [whether the vinyl resin which the acid number exceeds 1 mgKOH/g and has the acrylic acid or methacrylic-acid unit, and glycidyl group of less than 100 mgKOH/g is contained, and] And by containing one or more sorts of members chosen from the group who consists of vinyl resin to which the acrylic acid or the methacrylic-acid unit, and the glycidyl group reacted It found out that good electrification nature was shown under high-humidity/temperature and a low-humidity/temperature environment, controlled **** of the superfluous toner to the Rhine image, and a toner with little consumption was obtained, maintaining the electrification stability of the toner over a long period of time, and the electrification homogeneity at the time of toner mixing.

[0062] The azo iron compound used by this invention has the good dispersibility in the inside of a toner, and can make the amount distribution of electrifications of a toner uniform, and the stable standup and the good development nature of electrification can be given to a toner. moreover — or it has [whether the toner of this invention has the mixture of the vinyl resin with which a binding resinous principle has the specific acrylic acid or specific methacrylic-acid unit of the acid number, and the vinyl resin which has a glycidyl group, or] the specific acrylic acid or specific methacrylic-acid unit of the acid number in vinyl resin with a glycidyl group — an acrylic acid or a methacrylic-acid unit — ** — the still better fixing engine performance is attained, without spoiling the electrification property and fine-particles property as a toner by having vinyl resin to which the glycidyl group reacted. Moreover, since the azo iron compound which may be generated from the above-mentioned monoazo compound has at least one alkyl group and the substituent chosen from a carbamoyl group, it can acquire sufficient distributed condition that it is easy to get used with the binding resin of a toner. For this reason, the fall of the development nature in the second half of durability in which it originates badly [the distribution in the toner of the monoazo compound produced when a toner is used in durability] cannot be caused, and good development nature can be brought to a toner over a long period of time. Moreover, TORIBO can be maintained in the moderate condition by the acid radical of an acrylic acid and a methacrylic acid, the epoxy group of a glycidyl group, and the interaction of an azo iron compound, and past [of the toner to drum lifting / a jump] is controlled by controlling the chain-like cluster on toner support. Although there is also improvement in image quality of spilling etc. according to this effectiveness, effectiveness is most brought to reduction in consumption.

[0063] Moreover, as for the azo iron compound of this invention, it is desirable that it is crystallinity in the point that the fall of the development nature at the time of long-term durable use of a toner can be suppressed. When an azo iron compound is crystallinity, it becomes comparatively hard and degradation by long-term use can be suppressed. Moreover, according to a hard thing, the frictional electrification nature on the front face of a toner can also improve, and higher development nature can be brought to a toner. Although the photo conductor was damaged or there were troubles, such as dedropping and a cone, from a toner particle conventionally since it was hard when the crystalline azo iron compound was used for the toner Dispersibility with it is acquired. [that desirable the azo iron compound of this invention has the alkyl group and] [sufficient in a toner] Since it can suppress that control omission from the toner of an azo iron compound, and whenever [azo iron compound on front face of toner exposure-] increases at the time of durable use, a blemish is not given to a photo conductor. Furthermore, the THF extractives which have the molecular weight distribution by which it had specific molecular weight distribution, or the molecular weight distribution measured by GPC of THF extractives also had the description containing specific THF insoluble matter, and were specified in the production process of a toner in the binding resin in a toner, and THF insoluble matter carry out mutual distribution of the toner of this invention. The viscosity which the binding resin has is moderate although other dispersibility and holdout of a component in a crystalline azo iron compound and a toner are raised, and it can maintain the dispersibility of the crystalline azo iron compound in the inside of a toner over a long period of time.

[0064] It can check that an azo iron compound is crystallinity by analyzing the X diffraction spectrum of an azo iron compound. That it is shown that an X diffraction spectrum is crystallinity means that an X diffraction pattern shows a remarkable diffraction peak like drawing 1. Specifically, what has the crystallinity to which the ratio (degree of crystallinity) of the grand total of the reinforcement of a crystal part over the grand total of the reinforcement of the whole computed by the multiplex peak resolution method exceeds 60% is defined as "being crystallinity" in this invention about the X diffraction spectrum of the azo iron compound in the range of $2\theta=10$ degree thru/or 20 degrees (θ is the Bragg angle).

[0065] The check of whether the azo iron compound of this invention is the crystalline thing which this invention defines can be measured the following condition.

[0066] About an azo iron compound, it is the X-ray diffractometer for example, by incorporated company Mac Saisensu-Sha. By MXP3 system, the X diffraction spectrum by CuK alpha rays is measured. The spectrum which carried out smoothing processing of the X diffraction spectrum in $2\theta=10$ degree thru/or 20 degrees (θ is the Bragg angle) is further divided into the whole spectrum and the spectrum of a crystal part. The grand total of the whole reinforcement and the grand total of the reinforcement of a crystal part are searched for with a degree-of-crystallinity measuring method about each spectrum of the separated chart in $2\theta=10$ degree thru/or 20 degrees (θ is the Bragg angle), and degree of crystallinity is computed by the following formulas. What is necessary is for especially degree of crystallinity to be high, and just to ask as the average of each range, after subdividing the range of 2θ every 5 degrees and asking for degree of crystallinity in each range about what has many numbers of peaks.

[0067] Degree-of-crystallinity (%) = (grand total of reinforcement of whole grand total/of reinforcement of crystal part) x 100 [0068] It is so high that degree of crystallinity is large, and in order to acquire better endurance, as for

crystalline effectiveness, it is desirable that degree of crystallinity is 70% or more, and it is desirable. [80 more% or more of]

[0069] As for the above-mentioned monoazo compound which can generate the azo iron compound in this invention, it is desirable that it is the compound shown by the above-mentioned formula (a), (b), and (c) in order to aim at stability of development nature, such as a standup of electrification, and image concentration, fogging, image quality.

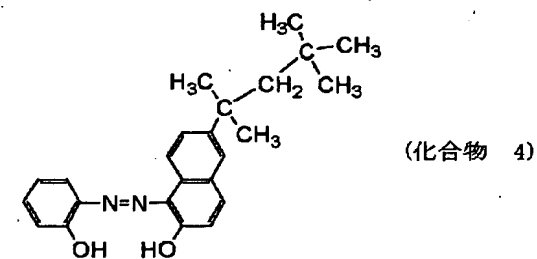
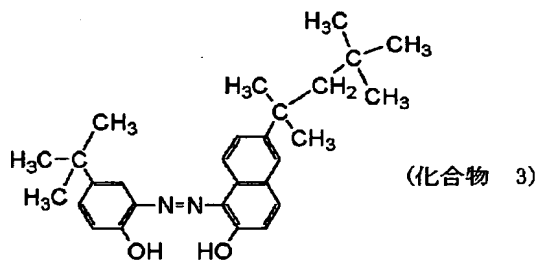
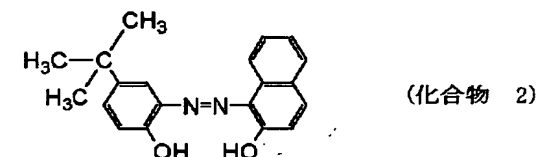
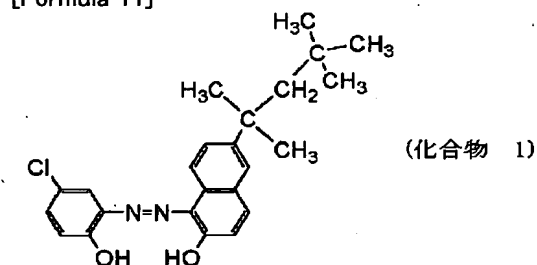
[0070] Moreover, as for each above-mentioned monoazo compound, what has at least one alkyl group as a substituent in the molecule is desirable, and although especially the location of the alkyl group is not limited, it is desirable [a location] to have an alkyl group in the location of R13-R18 in the above-mentioned formula (b) especially from the point of giving the stable electrification nature to a toner.

[0071] Among the above-mentioned monoazo compounds, especially, carbon numbers 4-12 and the monoazo compound which has the alkyl group of 6-10 as a substituent preferably are desirable in order to obtain the high amount of electrifications and to obtain high image concentration and faithful latent-image reappearance. Compatibility of the monoazo compound [carbon numbers 4-12 and] which has the alkyl group of 6-10 as a substituent preferably with the binding resin in a toner improves more according to an operation of an alkyl group, and the electrification nature of a toner is stabilized. It is the monoazo compound which has the 3rd class alkyl group of carbon numbers 4-12 as a substituent more preferably, and it is the monoazo compound which has the 3rd class alkyl group of carbon numbers 6-10 as a substituent still more preferably, and electrification maintenance capacity increases, and change by the passage of time becomes smaller, and more uniform distribution in a toner is attained, and the electrification nature of a toner will become more uniform. Moreover, it is also desirable to have it one or more with the alkyl group, using a halogen atom as a substituent in the point of stabilizing the electrification distribution in a compound.

[0072] The example of the monoazo compound preferably used for below by this invention is given.

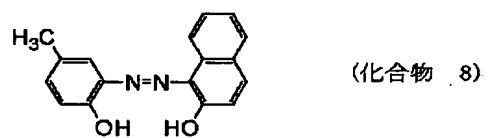
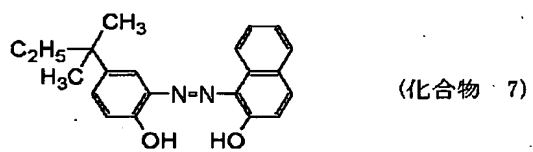
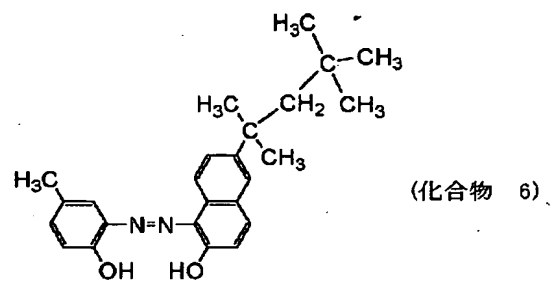
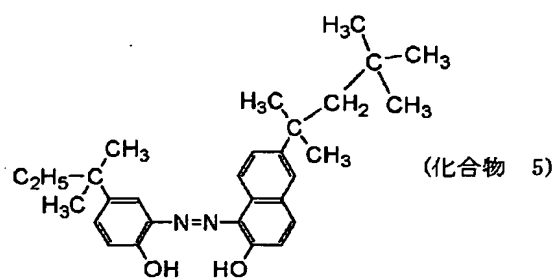
[0073]

[Formula 11]



[0074]

[Formula 12]



[0075]

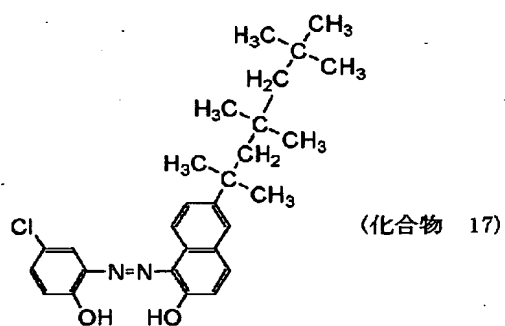
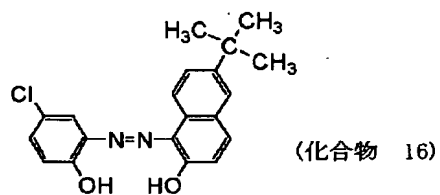
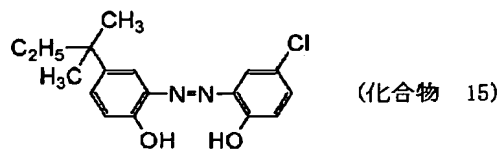
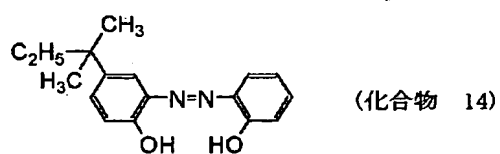
[Formula 13]



ID=000014

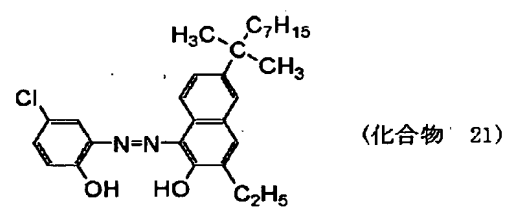
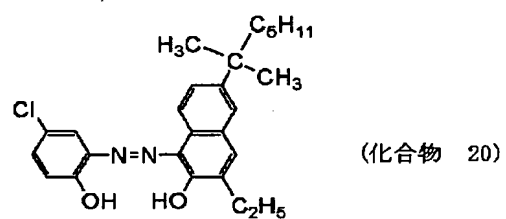
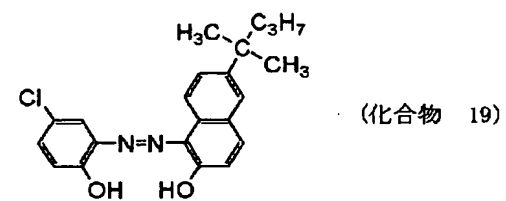
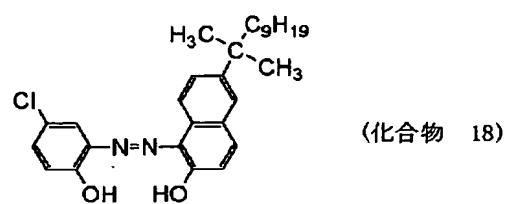
[0076]

[Formula 14]



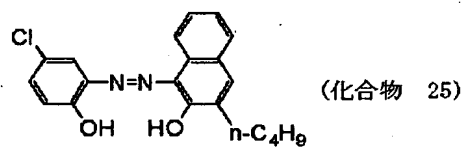
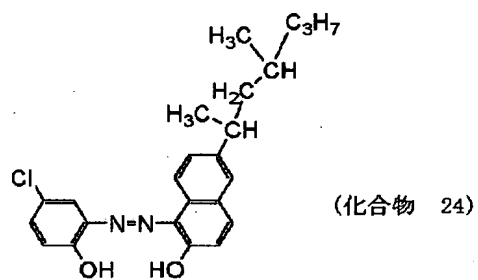
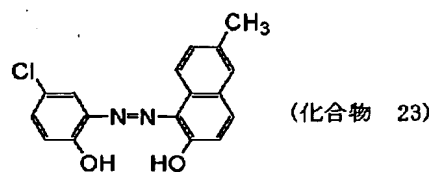
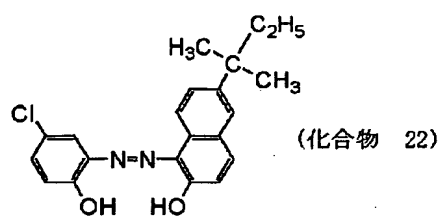
[0077]

[Formula 15]



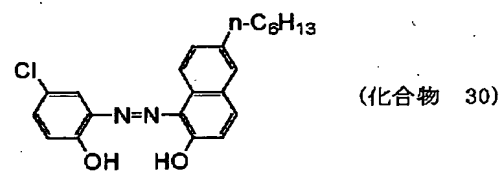
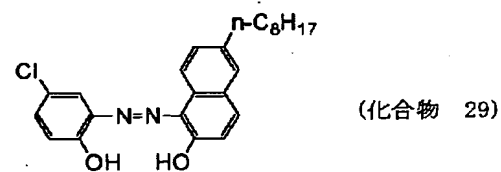
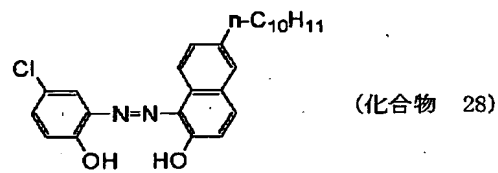
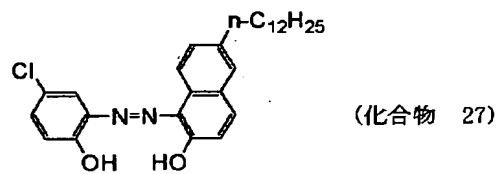
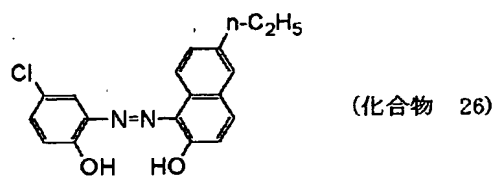
[0078]

[Formula 16]



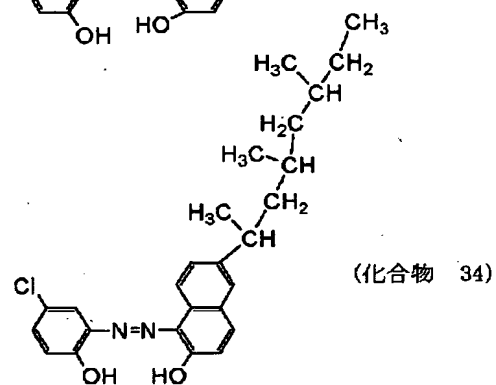
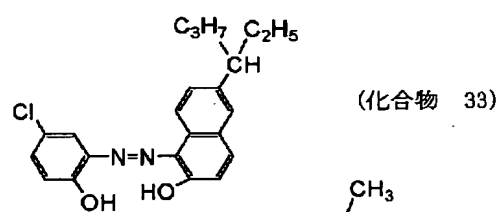
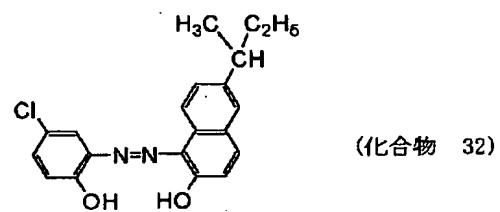
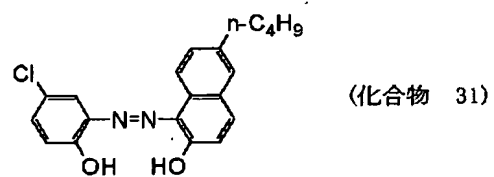
[0079]

[Formula 17]



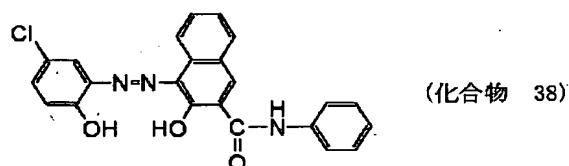
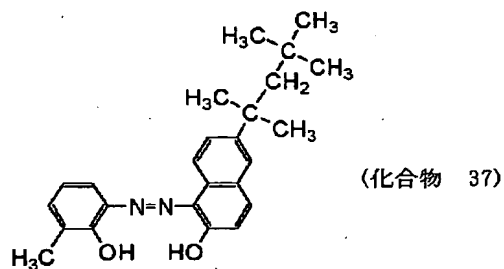
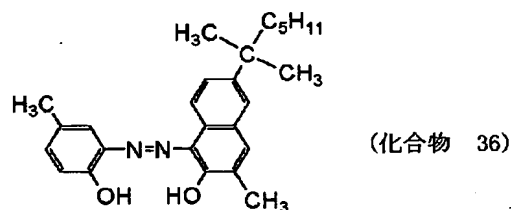
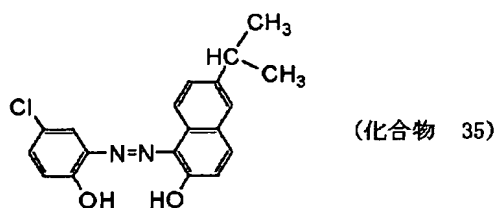
[0080]

[Formula 18]



[0081]

[Formula 19]



[0082] as the desirable addition to the toner of the azo iron compound in this invention — the binding resin 100 mass section — receiving — 0.1 – 10 mass section — it is more preferably used in the range of 0.5 – 5 mass section.

[0083] Moreover, the compound of this invention may be used for a toner combining the well-known electric charge control agent generally used from the former including what was described in explanation of the conventional technique. For example, there are other organometallic complexes, a metal salt, a chelate compound, etc., and an acetylacetone metal complex, a hydroxycarboxylic acid metal complex, a polycarboxylic acid metal complex, a polyol metal complex, etc. are specifically mentioned. In addition, carboxylic-acid derivatives, such as a metal salt of a carboxylic acid, a carboxylic anhydride, and ester, the condensation product of an aromatic series system compound, etc. are raised. Moreover, phenol derivatives, such as bisphenols and carixarene, etc. are used.

[0084] As an approach of making a toner containing an electric charge control agent, there are an approach of adding inside a toner and a method of *(ing) outside. although the amount of these electric charge control agents used is not what is determined by the toner manufacture approach including the class of binding resin, the existence of other additives, and the distributed approach, and is determined uniquely — desirable — the binding resin 100 mass section — receiving — 0.1 – 10 mass section — it is more preferably used in the range of 0.1 – 5 mass section.

[0085] The azo iron compound used by this invention is a resultant of iron and a monoazo compound, and is an azo iron compound which the above-mentioned monoazo compound configured in the iron atom. This azo iron compound is an iron complex, iron complex salt, or such mixture, and is the azo iron compounds chosen from the azo iron compound which can express with the above-mentioned general formula (d), (e), (f), etc. preferably, or such mixture. In this invention, when a monoazo compound and iron have reacted, it is desirable to become the compound stabilized more thermally and with time compared with the case where other metals are used, to be able to give the good electrification engine performance to a toner, and to have an alkyl group.

[0086] The azo iron compound used by this invention can be obtained by making an iron atom and a combinable monoazo compound react with an iron-ized agent in water and/or an organic solvent (preferably inside of an organic solvent).

[0087] Generally, it can rinse after filtration, or a suitable quantity of water can be distributed, and the resultant acquired in the organic solvent can be taken out by separating, rinsing and drying a sludge. As an example of the organic solvent used for such an iron-ized reaction A methanol, ethanol, propanol, isopropanol, a butanol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Propylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol wood ether (mono-glyme), Diethylene-glycol wood ether (jig lime), ethylene glycol diethylether, Triethylene glycol wood ether (TORIGU lime), tetraethylene glycol wood ether (tetraglyme), Alcoholic systems, such as ethylene glycol and propylene glycol, an ether system, And a glycol system organic solvent; a meltable organic solvent can be mentioned to water, such as aprotic polar solvents, such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethyl SUHOKISHIDO. Things desirable as the above-mentioned organic solvent are isopropanol, ethylene glycol monomethyl ether (methyl cellosolve), ethylene glycol monoethyl ether (ethylcellosolve), and ethylene glycol, and are desirable in the point of compounding a crystalline azo iron compound. Moreover, it is desirable to also make the azo iron compound obtained in other solvents recrystallize in the above-mentioned organic solvent.

[0088] Although especially the amount of this organic solvent used is not limited, it is the amount of two to 5 times in a mass ratio to the above-mentioned monoazo compound used as a ligand.

[0089] Moreover, as an example of a thing suitable as the above-mentioned iron-ized agent, a ferric chloride, ferric sulfate, the second iron of a nitric acid, etc. are mentioned. $1/2 - 2/3\text{Eq}$ with an $\text{Eq} [3-2\text{Eq}]$ of 1/are preferably used with the iron atom equivalent to one mol of monoazo compounds with which an iron-ized agent generally serves as a ligand.

[0090] Since the toner of this invention has specific molecular weight distribution and it has moderate hardness, it is hard and rich in slipping nature. although its adhesion may also be high although the azo iron compound of this invention has the high electrification engine performance therefore, and the toner welding to a photo conductor may be induced, since the toner of this invention is rich in slipping nature — a high-humidity/temperature environment — when the adhesion of the following toners becomes high, toner adhesion in a photo conductor is not caused over long-term use

[0091] moreover, the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives of a toner in this invention — setting — number average molecular weight — desirable — 1,000 thru/or 40,000 — further — desirable — it is $[2,000 \text{ thru/or } 20,000, \text{ and }] 3,000 \text{ thru/or } 15,000$ especially preferably — good — weight average molecular weight — desirable — 10,000 thru/or 10,000,000 — it is still more preferably good 20,000 thru/or 5,000,000, and that it is 30,000 thru/or 1,000,000 especially preferably.

[0092] In the chromatogram of GPC of the THF extractives of the toner of this invention, when the above-mentioned mean molecular weight is shown, fixable, offset-proof nature, and blocking resistance can be balanced.

[0093] By [above-mentioned] being within the limits, each mean molecular weight can attain fixable [good] and blocking resistance by this molecular weight distribution. When number average molecular weight is less than 1,000, or when weight average molecular weight is less than 10,000, blocking resistance gets worse, and when number average molecular weight exceeds 40,000, or when weight average molecular weight exceeds 10,000,000, it becomes difficult to obtain sufficient fixable improvement.

[0094] In this invention, it is good for having the Maine peak in molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 preferably to have the Maine peak in molecular weight 5,000 thru/or the field of 20,000 at best still more preferably in the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives of a toner. Thereby, each of fixable, offset-proof nature, and blocking resistance can be raised. When the Maine peak is less than 4,000 molecular weight, blocking resistance is in an aggravation inclination, and in exceeding molecular weight 30,000, fixable [good] is decreasing.

[0095] Moreover, in the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives in the toner of this invention, it is molecular weight 800,000 thru/or 10,000,000 to have at least one peak in molecular weight 4,000 thru/or 30,000, and to have at least one or more peaks in molecular weight 50,000 thru/or 10,000,000 desirable still more preferably. Furthermore, the thing of molecular weight 50,000 thru/or 800,000 and molecular weight 800,000 thru/or 10,000,000 for which it is alike, respectively and has at least one peak is desirable.

[0096] In the GPC chromatogram of the THF extractives of the toner of this invention, when the above-mentioned peak profile is shown, each of fixable, offset-proof nature, and blocking resistance can be raised.

[0097] By having at least one peak in molecular weight 4,000 thru/or 30,000, fixable [good] and blocking resistance can be attained and it is molecular weight 5,000 thru/or 20,000 preferably. In existing in the field which blocking resistance is in an aggravation inclination and exceeds molecular weight 30,000 when a peak does not exist in molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 but exists in a with a molecular weight of less than 4,000 field, it becomes difficult to acquire fixable [good]. When it has or more at least one peak in molecular weight 50,000 thru/or 10,000,000, good offset-proof is attained.

[0098] Furthermore, it is desirable that with a molecular weight of 100,000 or more peak areas are 5 thru/or 40% of rate to the whole peak area. When a peak area is less than 5%, a toner tends to exfoliate from transparency (TORAPEN), and in exceeding 40% on the other hand, it tends to become difficult to attain the outstanding fixable improvement.

[0099] In addition, in this invention, the whole peak area means the peak area of a with a molecular weight of 800 or more field.

[0100] It is desirable from a viewpoint on a fixing disposition that the peak in molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 is the greatest peak (Maine peak).

[0101] The subpeak in molecular weight 800,000 thru/or the field of 10,000,000 It is the component generated by the crosslinking reaction of binding resin, and sufficient effectiveness can be acquired to offset-proof nature. furthermore, in having a peak to molecular weight 100,000 thru/or less than 800,000 field Dispersibility in the toner of the large molecular weight 4,000 of a melt viscosity difference the component of 30,000 and molecular weight 800,000 thru/or the component of 10,000,000 and THF insoluble matter is made good, and development nature becomes good and demonstrates each fixing property effectively.

[0102] The resinous principle of the toner of this invention may contain THF insoluble matter by 0.1 thru/or 60 mass %, and its offset-proof nature improves.

[0103] The THF insoluble matter in the resinous principle of a toner discovers the good mold-release characteristic from heating components, such as a fixing roller, 5 thru/or when doing 60 mass % content of. Since the amount of offset of the toner to heating components, such as a fixing roller and a pressurization roller, decreases sharply and dirt is not generated as a matter of fact when especially applied to a hot calender roll fixing assembly loading machine, the need of attaching the web which is the cleaning member is lost, and a cleaning member loess fixing assembly can be realized. It is used suitable also for the surfboard fixing method which is a fixing method through films other than a hot calender roll method, and does not have a web from such an advantage. Moreover, even if the mold-release characteristic of the fixing image from a fixing roller is good and an image comes to a point, generating of the jam by poor fixing separation etc. can be prevented. Even if a jam should be generated in the fixing section and a toner should adhere to a fixing roller or a fixing film, only by passing one established sheet, the greater part of this adhesion toner can be discharged, and soiling on the back of paper can be minimized.

[0104] if the THF insoluble matter in the resinous principle of a toner is contained by 5 thru/or 60 mass %, fixable and offset-proof nature will be improved with sufficient balance — it can make — desirable — 7 thru/or 55 mass % — more preferably, it is good 9 thru/or 50 mass % and that it is 10 thru/or 45 mass % still more preferably, and they discover the good mold-release characteristic from heating components, such as a fixing roller. When applied to especially a high-speed machine, the amount of offset of the toner to heating components, such as a fixing roller, etc. decreases, and there is effectiveness in reduction, reinforcement, etc. of consumption, such as a web which is the cleaning member. Conversely, it is effective also to soiling on the back of paper by the re-imprint of the toner from the cleaning member in first thing in the morning etc. Furthermore, even if the mold-release characteristic of the fixing image from a fixing roller is good and an image comes to a point, generating of the jam by poor fixing separation etc. can be prevented. Even if a jam should be generated in the fixing section, a toner should adhere to a fixing roller and it should be collected so much by the cleaning member, the re-imprint to paper can make the minimum soiling on the back of paper few.

[0105] In the manifestation of effectiveness which was excellent the account of a top when THF insoluble matter was under 5 mass % beginning to decrease and exceeding 60 mass %, fixable not only gets worse, but electrification nature tends to become an ununiformity into a toner.

[0106] Moreover, the toner of this invention has the effectiveness which contamination by the toner of a fixing pressurization roller mitigates. The mechanism is considered for exposure on the toner front face of a wax to increase because an azo iron compound forms a good distributed condition, and for the mold-release characteristic from a fixing roller or a pressurization roller to go up into THF insoluble matter and the binding resin in the delicate viscosity balance borne by the GPC property.

[0107] The glass transition temperature (T_g) of the toner of this invention has desirable 50–70 degrees C. When T_g is less than 50 degrees C, blocking resistance gets worse, and when exceeding 70 degrees C, fixable falls.

[0108] In this invention, the molecular weight distribution by GPC which used THF of a toner and binding resin as the solvent are measured the following condition.

[0109] In a <measurement of molecular weight distribution by GPC> 40 degree C heat chamber, a column is stabilized, as a solvent, about 100microl impregnation of a sink and the THF sample solution is carried out, and THF is measured by the rate of flow 1ml/m in the column in this temperature. The molecular weight distribution which a sample has in the molecular weight measurement of a sample was computed from the relation of the opposite numeric value of a calibration curve and counted value which were created by several sorts of mono dispersion polystyrene standard samples. It is appropriate to use the standard polystyrene sample of about at least ten points as a standard polystyrene sample for calibration-curve creation, for example using that whose molecular weight by the TOSOH CORP. make or Showa Denko K.K. is 102 to about 107. Moreover, RI (refractive index) detector is used for a detector. In addition, if a column is carried out, are good to combine two or more commercial polystyrene gel columns. For example, shodex by Showa Denko K.K. GPC The combination of KF-801, and 802, 803, 804 and 805, 806, 807, 800P, TSKgel by TOSOH CORP. G1000H (HXL), G2000H (HXL), G3000H (HXL), G4000H (HXL), G5000H (HXL), G6000H (HXL), G7000H (HXL), TSKgurd The combination of column can be mentioned.

[0110] A sample is the following, and is made and produced.

[0111] After paying a sample into THF and leaving it for several hours, it shakes enough, and THF is often mixed (until the coalescence object of a sample is lost), and it puts for further 12 hours or more. It is made for the neglect time amount to the inside of THF to turn into 24 hours or more then. Then, let what passed the sample processing filter (the pore size H-25-2 (TOSOH CORP. make) of 0.2–0.5 micrometers, for example, a my SHORI disk etc., can be used.) be the sample of GPC. Moreover, sample concentration is adjusted so that a resinous principle may become in ml and 0.5–5mg /.

[0112] In this invention, the THF insoluble matter of the resinous principle in a toner and the THF insoluble matter of raw material binding resin are the followings, and are made and measured.

[0113] Weighing capacity of <measurement of THF insoluble matter> binding resin and the toners 0.5–1.0g is carried out (W1g), after evaporating the meltable component solution which put in the extraction thimble (for example, No [by Toyo Roshi Kaisha, Ltd.] .86R), was missing from the Soxhlet extractor, extracted for 10 hours, using THF200ml as a solvent, and was extracted with the solvent, a vacuum drying is carried out at 100 degrees C for several hours, and weighing capacity of the amount of THF meltable resinous principles is carried out (W2g). The weight for a combustion residual ash in a toner is found (W3g).

[0114] A part for a combustion residual ash is called for in the following procedures. About 2.0g sample is paid and weighed precisely to the 30ml magnetic crucible weighed precisely beforehand, and the mass (Wa) g of a sample is weighed precisely. Crucible mass is weighed precisely, after putting a crucible into an electric furnace, heating at about 900 degrees C for 3 hours, cooling radiationally in an electric furnace and making it cool radiationally in a desiccator under ordinary temperature for 1 hour or more. It asks for a part for the combustion residual ash g (Wb) from here.

[0115]

$(Wb/Wa) \times 100 =$ combustion residual ash part content (mass %)

[0116] The weight for a combustion residual ash in a sample is found from this content. THF insoluble matter is called for from the following type.

[0117]

[Equation 1]

$$\text{THF 不溶分} = \frac{(W1 - (W3 + W2))}{W1 - W3} \times 100 (\%)$$

[0118] In the case of binding resin, you may ask for THF insoluble matter from the following formula.

[0119]

[Equation 2]

$$\text{THF 不溶分} = \frac{(W1 - W2)}{W1} \times 100 (\text{質量}\%)$$

[0120] In this invention, it asks for the acid number (JIS acid number) of the THF meltable component of a toner, and binding resin by the following approaches.

[0121] <Measurement of the acid number> basic operation is JIS. It applies to K-0070.

1) A sample removes and uses additives other than a meltable component beforehand, or calculates beforehand the contents (insoluble matter in a coloring agent and binding resin etc.) of the meltable component in a toner and binding resin. The grinding article 0.5–2.0 of a sample (g) is weighed precisely, and weight of the meltable component of a toner or binding resin is set to W (g).

2) Pay a sample to the beaker of 300 (ml), add the mixed liquor 150 (ml) of toluene/ethanol (4/1), and dissolve.

3) Titrate using potentiometric titration equipment using the ethanol solution of KOH of 0.1 mol/l (for example, automatic titration using potentiometric titration equipment AT-400 (win workstation) and the ABP-410 electric buret by Kyoto electronic incorporated company can be used).

4) Set the amount of the KOH solution used at this time to S (ml), measure a blank to coincidence and set the amount of the KOH solution used at this time to B (ml).

5) Calculate the acid number by the degree type. f is the factor of KOH.

[0122] Acid-number (mgKOH/g) = $[(S-B) \times f \times 5.61] / W$ [0123] The measuring method of the glass transition temperature of the toner of this invention is shown below.

[0124] A differential scanning calorimeter (DSC measuring device) and DEC-7 (PerkinElmer, Inc. make) are used for the glass transition temperature (Tg) of a <measurement of glass transition temperature of toner> toner, and it is ASTM. It measures according to D 3418-82.

[0125] The department of a measurement trial carries out weighing capacity of the 5–20mg 10mg to a precision preferably.

[0126] This is put in into an aluminum pan and it measures under ordinary temperature normal relative humidity by the programming rate of 10 degrees C / min between 30–200 degrees C of measurement temperature requirements, using an empty aluminum pan as a reference.

[0127] In this temperature up process, specific heat change is obtained in the range of 40–100-degree C temperature.

[0128] Let the intersection of the line of the midpoint of the base line after coming out before the specific heat change at this time comes out, and a differential heat curve be the glass transition temperature Tg of the toner in this invention.

[0129] A toner contains at least the mixture of the vinyl resin with which binding resin exceeds 1 mgKOH/g in this invention, and the acid number has the acrylic acid or methacrylic-acid unit of less than 100 mgKOH/g, and the vinyl resin which has a glycidyl group, or contains one or more sorts of members chosen from the group who consists of vinyl resin to which the vinyl resin which the acid number exceeds 1 mgKOH/g and has the acrylic acid or methacrylic-acid unit, and glycidyl group of less than 100 mgKOH/g was contained, or the acrylic acid or the methacrylic-acid unit, and the glycidyl group reacted.

[0130] The monomer which has such an acrylic acid or a methacrylic-acid unit can obtain this acrylic acid or methacrylic-acid unit content vinyl resin independent or by mixing and carrying out copolymerization to a vinyl

system monomer with a well-known polymerization method.

[0131] Binding resin the toner of this invention [whether the mixture of the vinyl resin with which the acid number has at least the vinyl resin which exceeds 1 mgKOH/g and has the acrylic acid or methacrylic-acid unit of less than 100 mgKOH/g, and a glycidyl group is contained, and] [whether the vinyl resin which the acid number exceeds 1 mgKOH/g and has the acrylic acid or methacrylic-acid unit, and glycidyl group of less than 100 mgKOH/g is contained, and] With and one or more sorts of members chosen from the group who consists of vinyl resin to which the acrylic acid or the methacrylic-acid unit, and the glycidyl group reacted At least one alkyl group and the substituent chosen from a carbamoyl group, When an electric charge control agent is contained for the azo iron compound which may be generated from the monoazo compound which has iron and two combinable hydroxyl groups and both hold the moderate distributed condition Moderate and uniform frictional electrification could be acquired and it found out having the outstanding property of controlling superfluous electrification.

[0132] The acid number of an acrylic acid or methacrylic-acid unit content vinyl resin is characterized by 1 thru/or 100 mgKOH/g. Since the crosslinking reaction part of a carboxyl group and a glycidyl group decreases in the case of less than 1 mgKOH/g, good offset-proof nature becomes there is little structure of cross linkage and is hard to be attained. In exceeding 100 mgKOH/g, the negative electrification nature of the binding resin in a toner particle becomes superfluous, image concentration falls, and fogging increases. By electrification of homogeneity and a moderate toner being balanced, acceleration of the isoagglutination by blotch generating and superfluous electrification on toner support is suppressed, improvement in a toner fluidity, conveyance nature, and cleaning nature is also added, and the smooth configuration of a development process is attained.

[0133] The glass transition temperature (T_g) of the vinyl resin which has an acrylic acid or a methacrylic-acid unit has desirable 40–70 degrees C. When T_g is less than 40 degrees C, the blocking resistance of a toner gets worse, and when exceeding 70 degrees C, fixable [of a toner] gets worse.

[0134] In the vinyl resin which has an acrylic acid or a methacrylic-acid unit, as for number average molecular weight, 1,000 thru/or 40,000 are desirable in order to attain fixable [good], and 10,000 thru/or 1,000,000 are desirable [weight average molecular weight] in order to attain good offset-proof nature and blocking resistance.

[0135] In the vinyl resin which has an acrylic acid or a methacrylic-acid unit, as for the peak molecular weight of a low molecular weight constituent, 4,000 thru/or 30,000 are desirable in order to attain fixable [good], and 50,000 thru/or 1,000,000 are desirable [the peak molecular weight of the amount component of giant molecules] in order to attain good offset-proof nature and blocking resistance. When a low molecular weight constituent and the amount component of macromolecules fill the range of the above-mentioned molecular weight distribution, both low-temperature fixable one and offset-proof nature can be further attained to altitude.

[0136] Furthermore, in order to raise distribution of a toner constituent, as for this vinyl resin, it is desirable that THF insoluble matter is below 10 mass %, and also it is good that it is below 5 mass %.

[0137] As a polymerization method which can be used for this invention as the synthetic approach of the amount component copolymer of macromolecules, a bulk-polymerization method, a solution polymerization method, an emulsion-polymerization method, and a suspension-polymerization method are mentioned.

[0138] Among these, an emulsion-polymerization method is an approach of making water distributing an almost insoluble monomer (monomer) in the aqueous phase as a small particle with an emulsifier, and performing a polymerization using a water-soluble polymerization initiator. By this approach, accommodation of heat of reaction is easy, since the phase (oil phase which consists of a polymer and a monomer) and aqueous phase to which a polymerization is performed are another, a termination reaction rate is small, as a result, a rate of polymerization is large, and a high-polymer thing is obtained. Furthermore, since a polymerization process's being comparatively easy and a polymerization product are very fine particles, in manufacture of a toner, there is an advantageous point as the manufacture approach of the binder resin for toners from the reasons nil why mixing with the additive of a coloring agent, and an electric charge control agent and others is easy etc.

[0139] However, actuation of a salting-out etc. is required for a polymer to tend to become impure for the added emulsifier, and take out a polymer, and in order to avoid this inconvenience, a suspension-polymerization method is convenient.

[0140] In a suspension-polymerization method, it is good to carry out to the drainage system solvent 100 mass section below in the monomer 100 mass section (preferably 10 – 90 mass section). As an usable dispersant, polyvinyl alcohol, a polyvinyl alcohol partial saponification object, calcium phosphate, etc. are used, and, generally it is used in 0.05 – 1 mass section to the drainage system solvent 100 mass section. Although 50–95 degrees C is suitable for polymerization temperature, it is suitably chosen by the initiator to be used and the polymer made into the purpose.

[0141] In order to attain the purpose of this invention, as for the amount polymer of macromolecules used for preparation of a resin constituent, it is desirable to use together with a polyfunctional polymerization initiator independent or a monofunctional nature polymerization initiator which is illustrated below, and to generate.

[0142] As an example of a polyfunctional polymerization initiator of having polyfunctional structure 1 and 1-G tert-butyl peroxide – 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, 1, 3-screw-(t-butyl PAOKI seesaw propyl) benzene, 2, the 5-dimethyl –2, 5-(tert-butyl peroxide) hexane, 2, the 5-dimethyl –2, 5-G (tert-butyl peroxide) hexane, Tris-(tert-butyl peroxide) triazine, 1, and 1-G t-butylperoxycyclohexane, 4 2,2-Di-t-butyl-peroxy-butane, 4 – G t-butyl PAOKISHIBA relic acid-n-butyl ester, G tert-butyl peroxide hexa hydro terephthalate, a G t-butyl par OKISHIAZE rate, A G tert-butyl peroxide trimethyl horse mackerel peat, 2, and 2-screw-(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane, The polyfunctional polymerization initiator which has the functional group which has polymerization

initiation functions, such as two or more peroxide radicals, in 1 intramolecular like 2 and 2-*t*-butyl par OKISHIOKUTAN and various polymer oxide, And diaryl peroxi dicarbonate, *t*-butyl par oxymaleic acid, It is chosen as 1 intramolecular like *t*-butyl PAOKI sialyl carbonate and *t*-butyl PAOKISHIISO propyl fumarate from the polyfunctional polymerization initiator which has both a functional group and the polymerization nature partial saturation radical which has polymerization initiation functions, such as a peroxide radical.

[0143] An among these more desirable thing is 1 and 1-*G* *tert*-butyl peroxide. — They are a 3, 3, 5-trimethyl cyclohexane, 1, and 1-*G* *t*-butylperoxycyclohexane, *G* *tert*-butyl peroxide hexa hydro terephthalate, *G* *t*-butyl par OKISHIAZE rate and 2, and 2-screw-(4 and 4-*G* *t*-butylperoxycyclohexyl) propane and *t*-butyl PAOKI sialyl carbonate.

[0144] In order to satisfy the various engine performance demanded as a binder for toners, as for these polyfunctional polymerization initiators, it is desirable to be used together with two organic functions or a monofunctional nature polymerization initiator. It is desirable to use together with the polymerization initiator which has half-life 10 hours lower than the decomposition temperature for obtaining half-life 10 hours of this polyfunctional polymerization initiator especially.

[0145] Specifically, it is benzoyl peroxide, 1, and 1-di-*tert*-butyl peroxide. — The azo and the diazo compound like 3, 3, 5-trimethyl cyclohexane, *n*-butyl -4, 4-di-*tert*-butyl peroxide valerate, JIKUMIRU peroxide, alpha, and alpha'-screw (*t*-butyl par OKISHIJI isopropyl) benzene, *t*-butyl par OKISHIKUMEN, the organic peroxide like *G* *t*-butyl peroxide, azobisisobutyronitril, and diazo aminoazobenzene are mentioned.

[0146] Although you may add in a monomer to said polyfunctional polymerization initiator and coincidence, in order to keep the effectiveness of this polyfunctional polymerization initiator proper, as for these polymerization initiators, it is desirable to add, after the half-life which this polyfunctional polymerization initiator shows in a polymerization process passes.

[0147] As for these initiators, it is desirable to use from the point of effectiveness in 0.01 — 10 mass section to the monomer 100 mass section.
 [0148] A well-known approach can be used as the synthetic approach of a low molecular weight constituent. However, by the bulk-polymerization method, although the polymer of low molecular weight can be obtained by carrying out a polymerization at an elevated temperature and termination reaction speeding up, there is a trouble of being hard to control a reaction. In that respect, for being able to obtain a low-molecular-weight polymer easily on mild conditions by adjusting the amount of initiators, and reaction temperature, using the difference of the chain transfer of the radical by the solvent, and obtaining the low molecular weight constituent in an acrylic acid or methacrylic-acid unit content vinyl resin by the solution polymerization method, it is desirable.

[0149] As a solvent used by solution polymerization, a xylene, toluene, a cumene, cellosolve acetate, isopropyl alcohol, or benzene is used. When using a styrene monomer, a xylene, toluene, or a cumene is desirable. A solvent is suitably chosen by the polymer which carries out a polymerization. Although it changes as reaction temperature with the solvent to be used, a polymerization initiator, and polymers which carry out a polymerization, it is good to usually carry out at 70–230 degrees C. In solution polymerization, it is desirable to carry out in the monomer 30 mass section — 400 mass section to the solvent 100 mass section.

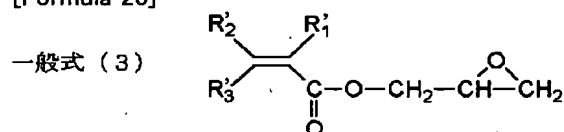
[0150] Furthermore, it is also desirable at the time of polymerization termination to mix other polymers in a solution, and it can mix several sorts of polymers at it.

[0151] They are the ester of glycidyl alcohol and unsaturated carboxylic acid, partial saturation glycidyl ether, etc. that what is necessary is just the compound which has a vinyl group and epoxide as a monomer which has the glycidyl group unit which constitutes the vinyl resin which has a glycidyl group. For example, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, acrylic-acid beta-methyl glycidyl, methacrylic-acid beta-methyl glycidyl, allyl glycidyl ether, allyl compound beta-methyl glycidyl ether, etc. are mentioned.

[0152] The glycidyl monomer especially expressed with the following general formula (3) is used preferably.

[0153]

[Formula 20]



(R'1, R'2, and R'3 show hydrogen, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, a carboxyl group, and an alkoxy carbonyl group among a formula.)

[0154] It can mix and the monomer which has such a glycidyl group unit can obtain this glycidyl group content vinyl resin independent or by carrying out copolymerization to a vinyl system monomer with a well-known polymerization method.

[0155] the vinyl resin which has a glycidyl group — weight average molecular weight (Mw) — desirable — 2,000 thru/or 100,000 — it is more preferably good 2,000 thru/or 50,000, and that it is 3,000 thru/or 40,000 still more preferably. When Mw is less than 2,000, even if molecular weight increases in the crosslinking reaction in binding resin, there may be much chain cutting in a kneading process, and the effectiveness to offset-proof nature may decrease. When Mw exceeds 100,000, it may come to affect fixable. The thing of 0.05 thru/or 5.0 eq/kg has [the vinyl resin which has a glycidyl group] desirable epoxy value. 0. In the case of less than 05 eq/kg, crosslinking reaction cannot occur easily, there are few amounts of generation of the amount component of macromolecules or

THF insoluble matter, and the effectiveness to offset-proof nature decreases. 5. When exceeding 0 eq/kg, while crosslinking reaction becomes easy to occur, there is much chain cutting in a kneading process, and the effectiveness to offset-proof nature decreases.

[0156] Furthermore, in order to perform crosslinking reaction more effectively, as for this vinyl resin, it is desirable that THF insoluble matter is below 10 mass %, and also it is good that it is below 5 mass %.

[0157] 1Eq of carboxyl groups in the vinyl resin with which the vinyl resin which has the glycidyl group of this invention has an acrylic acid or a methacrylic-acid unit — receiving — a glycidyl group — 0.01 thru/or 100.0Eq — desirable — 0.03 thru/or 10.0Eq — further — desirable — the mixing ratio of 0.05 thru/or 5.0Eq — being used at a rate is desirable.

[0158] When a glycidyl group is less than 0.01Eq, the point constructing a bridge decreases in binding resin, and it is hard coming to be discovered of the effectiveness by crosslinking reaction, such as offset-proof nature. Moreover, if it exceeds 100Eq, while crosslinking reaction becomes easy to occur, the effect on development nature may come out of it.

[0159] It asks for the epoxy value of glycidyl group content vinyl resin by the following approaches.

[0160] <Measurement of epoxy value> basic operation is JIS. It applies to K-7236.

(1) Weigh 0.5–2.0 (g) precisely for a sample, and set weight of binding resin to W (g).

(2) Pay a sample to the beaker of 300 (ml) and dissolve in chloroform 10ml and 20ml of acetic acids.

(3) Add 10ml of tetraethylammonium bromide acetic-acid solutions to this solution.

(4) Titrate using potentiometric titration equipment using the perchloric acid acetic-acid solution of 0.1 mol/l. (For example, automatic titration of ** can be used using potentiometric titration equipment AT-400 (win workstation) and the ABP-410 electric buret by Kyoto electronic incorporated company.)

(5) Set the amount of the perchloric acid acetic-acid solution used at this time to S (ml), measure a blank to coincidence and set the amount of the perchloric acid acetic-acid solution used at this time to B (ml).

(6) Calculate epoxy value by the degree type. f is the factor of a perchloric acid acetic-acid solution.

[0161] Epoxy value (eq/kg) = $0.1 \times f \times (S - B) / W$ [0162] In the vinyl resin which has an acrylic acid or a methacrylic-acid unit, and a glycidyl group, as for number average molecular weight, 1,000 thru/or 40,000 are desirable in order to attain fixable [good]. Moreover, as for weight average molecular weight, 10,000 thru/or 1,000,000 are desirable in order to attain good offset-proof nature and BUROKKUNGU-proof nature. Target resin is obtained by introducing the acid number and epoxy value like the above-mentioned to resin with such molecular weight. In this vinyl resin, in order to improve the dispersibility of a toner component, it is desirable that THF insoluble matter is below 10 mass %, and also it is good that it is below 5 mass %.

[0163] The toner of this invention has caused crosslinking reaction in the acrylic acid used as a binding resinous principle and the kneading process [in / in the carboxyl group and glycidyl group of a methacrylic-acid unit / the production process of binding resin or a toner], and the so-called heating process. In the reaction, the iron azo compound is working effectively as a labile factor. This cross-linking component is working advantageously to improvement in offset-proof nature, development nature, and endurance.

[0164] The following [monomer / which carries out copolymerization to an acrylic acid or a methacrylic-acid unit content monomer, and a glycidyl group content monomer / vinyl] are mentioned.

[0165] For example, styrene; o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-phenyl styrene, p-KURORU styrene, 3, 4-dichloro styrene, p-ethyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-tert-butyl styrene, p-n-hexyl styrene, The styrene derivative like p-n-octyl styrene, p-n-nonyl styrene, p-n-DESHIRU styrene, and p-n-dodecyl styrene; Ethylene, The ethylene partial saturation monoolefins like a propylene, a butylene, and an isobutylene; A butadiene, The partial saturation polyenes like an isoprene; A vinyl chloride, a vinylidene chloride; The halogenation vinyl like vinyl bromide and vinyl fluoride; Vinyl acetate, propionic-acid vinyl, The vinyl ester like BENZOE acid vinyl; A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic-acid propyl, n-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, N-octyl methacrylate, methacrylic-acid dodecyl, a methacrylic acid (2-ethylhexyl), Stearyl methacrylate, methacrylic-acid phenyl, dimethylaminoethyl methacrylate, alpha-methylene aliphatic series monocarboxylic acid ester like diethylaminoethyl methacrylate; A methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic-acid propyl, acrylic-acid n-octyl, acrylic-acid dodecyl, An acrylic acid (2-ethylhexyl), acrylic-acid stearyl, an acrylic acid (2-KURORU ethyl), The acrylic ester like acrylic-acid phenyl; Vinyl methyl ether, The vinyl ether like vinyl ethyl ether and the vinyl isobutyl ether; A vinyl methyl ketone, The vinyl ketones; N-vinyl pyrrole like a vinyl hexyl ketone and a methyl isopropenyl ketone, N-vinylcarbazole, N-vinyl indole, and the N-vinyl compound; vinyl naphthalene like N-vinyl pyrrolidone; the acrylic-acid derivative or methacrylic-acid derivative like acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide is mentioned. These vinyl system monomers mix independent or two monomers or more, and are used.

[0166] Combination of a monomer which serves as a styrene system copolymer and a styrene-acrylic copolymer also in these is desirable, and it is desirable to contain a styrene system copolymer component or a styrene-acrylic copolymer component more than 60 mass % at least in this case in respect of fixable or miscibility.

[0167] As binding resin used for the toner of this invention, use of the following polymer in addition to this is also possible.

[0168] For example, polystyrene, Polly p-KURORU styrene, the styrene like polyvinyl toluene, and the single polymer of the substitution product; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-vinyl naphthalene copolymer, A styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether

copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, A styrene-isoprene copolymer, the styrene system copolymer like a styrene-acrylonitrile-indene copolymer, A polyvinyl chloride, Phenol resin, natural denaturation phenol resin, natural resin denaturation maleic resin, Acrylic resin, methacrylic resin, polyvinyl acetate, silicone resin, polyester resin, polyurethane, polyamide resin, furan resin, an epoxy resin, xylene resin, a polyvinyl butyral, terpene resin, cumarone indene resin, and petroleum system resin can be used.

[0169] all the monomer 100 mass sections from which the above acrylic acids or methacrylic-acid unit content monomers constitute binding resin — receiving — 0.1 – 50 mass section — desirable — 0.1 – 30 mass section — what is necessary is just to carry out 0.2–15 mass section addition more preferably

[0170] In applying the toner of this invention to magnetic monocomponent toner, the magnetic substance contains in this toner. What the alloy of a metal like ferrous-oxide; iron, such as magnetite, maghemite, and a ferrite, cobalt, metals like nickel or these metals, aluminum and cobalt, copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, a bismuth, cadmium, calcium, manganese, a selenium, titanium, a tungsten, and vanadium as the magnetic substance used in this invention and its mixture are used, and contains a non-iron element in the magnetic-substance front face or interior is desirable.

[0171] Magnetic oxides of iron, such as magnetite in which the magnetic substance used for this invention contains a different-species element (elements other than iron and oxygen), maghemite, and a ferrite, and the mixture of those are used preferably. In this invention, these magnetic oxides of iron also play a role of a coloring agent at the same time they give good electrification nature and magnetic properties to a toner.

[0172] Also especially in the above-mentioned magnetic oxide of iron, a lithium, beryllium, boron, magnesium, Aluminum, silicon, Linn, sulfur, germanium, titanium, a zirconium, Tin, lead, zinc, calcium, barium, a scandium, vanadium, Chromium, manganese, cobalt, copper, nickel, a gallium, an indium, It is desirable that it is a magnetic oxide of iron containing at least one or more elements chosen from silver, palladium, gold, platinum, a tungsten, molybdenum, niobium, an osmium, strontium, an yttrium, a technetium, a ruthenium, a rhodium, and a bismuth. A lithium, beryllium, boron, magnesium, aluminum, silicon, Linn, germanium, a zirconium, tin, sulfur, calcium, a scandium, titanium, vanadium, chromium, manganese, cobalt, nickel, copper, zinc, and a gallium are especially desirable. It is a magnetic oxide of iron containing the element most preferably chosen from the group who consists of magnesium, aluminum, silicon, Linn, and sulfur as a different-species element. These elements may be incorporated in an iron-oxide crystal lattice, may be incorporated in the iron oxide as an oxide, and may exist in a front face as an oxide or a hydroxide. Moreover, it is the desirable gestalt which is contained as an oxide.

[0173] These elements can make the salt of each element intermingled in the iron salt water solution of a magnetic-substance generate time, and can be incorporated in a particle by carrying out pH adjustment. Moreover, a particle front face can be deposited by adding pH adjustment of the liquid of the shape of a slurry containing a magnetic-substance particle, or the salt of each element, and carrying out pH adjustment after magnetic-substance particle generation.

[0174] The magnetic substance which has these elements has good familiarity to binding resin, and its dispersibility is very good. Furthermore, the goodness of this dispersibility can improve the dispersibility of the azo iron compound used by this invention, and can fully demonstrate the effectiveness of the azo iron compound of this invention. The magnetic substance works as distributed media, the goodness of the dispersibility of the magnetic substance gives distribution of an azo iron compound, and the dispersibility of an azo iron compound is raised. Moreover, these magnetic substance adsorbs a water molecule and the azo iron compound has the effectiveness which make emphasis easy to demonstrate in electrification by the water molecule.

[0175] Moreover, as for these magnetic substance, particle size distribution can stabilize the electrification nature of a toner at the dispersibility and the interval to the inside of a set and its binding resin. Moreover, minor diameter-ization of toner particle size is progressing, even when weighted mean particle size is 2.5–10 micrometers, electrification homogeneity is promoted, coherent [of a toner] is mitigated and development nature, such as improvement in image concentration and an improvement of fogging, improves in recent years. Especially, in the toner whose weighted mean particle size is 2.5–6.0 micrometers, the effectiveness is remarkable and a very high definition image is obtained. More enough [an image / be / it / 2.5 micrometers or more] concentration is obtained, and weighted mean particle size is desirable. On the other hand, if diameter-ization of a granule of a toner progresses, it will become easy to produce isolation of an azo iron compound, but the toner of this invention stops being influenced of sleeve contamination easily, even if some azo iron compounds exist, since it excels in electrification homogeneity. Weighted mean particle size is desirable and a magnetic toner has good 2.5–10 micrometers (preferably 2.5–6.0 micrometers). Also in the case of a nonmagnetic toner, weighted mean particle size has good 2.5–10 micrometers (preferably 2.5–6.0 micrometers).

[0176] Although weighted mean particle size of a toner and measurement of particle size distribution can be performed using the Coulter counter method, it is possible to use a coal tar multi-sizer (coal tar company make), for example. The electrolytic solution prepares a NaCl water solution 1% using the 1st class sodium chloride. For example, ISOTON R-II (made in coal tar scientific Japan) can be used. As a measuring method, 0.1–5ml (preferably alkylbenzene sulfonate) of surface active agents is added as a dispersant into 100–150ml of said electrolysis water solutions, and 2–20mg of test portions is added further. It computes a volume integral cloth and number distribution by the electrolytic solution which suspended the sample performing distributed processing for about 1 – 3 minutes with an ultrasonic distribution vessel, and measuring the volume of a toner particle 2.00 micrometers or more, and the number with said measuring device, using 100-micrometer aperture as an aperture. And the weighted mean

particle size (D4) of the weight criteria searched for from the volume integral cloth concerning this invention is computed.

[0177] As a channel, 13 less than 2.00–2.52 micrometers; less than 2.52–3.17 micrometers; less than 3.17–4.00 micrometers; less than 4.00–5.04 micrometers; less than 5.04–6.35 micrometers; less than 6.35–8.00 micrometers; less than 8.00–10.08 micrometers; less than 10.08–12.70 micrometers; less than 12.70–16.00 micrometers; less than 16.00–20.20 micrometers; less than 20.20–25.40 micrometers; less than 25.40–32.00 micrometers; less than 32.00–40.30 micrometers channels are used.

[0178] As for the content of the different-species element contained in the magnetic oxide of iron in this invention, it is desirable that it is 0.05 to 10 mass % on the basis of a magnetic oxide of iron. Furthermore, it is 0.1 to 7 mass % preferably, and they are 0.2 to 5 mass %, and further 0.3 to 4 mass % especially preferably. When there is too less content of a different-species element than the above-mentioned range, good dispersibility and electrification homogeneity become the content effectiveness of these elements is not acquired and is hard to be acquired. Moreover, when there are too more contents of a different-species element than the above-mentioned range, emission of a charge increases, the lack of electrification is produced, image concentration may become low or fogging may increase.

[0179] Moreover, in content distribution of these different-species element, what exists on the surface of the magnetic substance is desirable. For example, it is desirable that the rate of the dissolution of a different-species element in case the rate of the dissolution of the iron element of an iron oxide is 20% is 20 – 100% of the abundance of all different-species elements. Further 25 – 100% is good, and especially 30 – 100% is desirable. By making [many] surface abundance of a different-species element, a dispersion effect and an electric spreading effect can be raised more.

[0180] 0.05–1.0 micrometers has desirable number mean particle diameter, and these magnetic substance has a further 0.1–0.5-micrometer desirable thing. As for the magnetic substance, the thing of 2–40m²/g (preferably 4–20m²/g) is preferably used for a BET specific surface area. There is especially no limit in a configuration and the thing of the configuration of arbitration is used. As magnetic properties, that 1–100Am²/kg (preferably 2–20 Am²/kg) and whose coercive force 10–200Am²/kg (preferably 70–100 Am²/kg) and residual magnetization are 1 – 30 kA/m (preferably 2 – 15 kA/m) under magnetic field 795.8 kA/m for saturation magnetization is used preferably. These magnetic substance is preferably used in the 20 – 200 mass section to the binding resin 100 mass section. It is more preferably used in the 40 – 150 mass section.

[0181] X-ray fluorescence equipment SYSTEM3080 (Rigaku Industrial [Corp.] Corp. make) is used for the amount of elements in a magnetic oxide of iron, and it is JIS. According to K0119 X-ray-fluorescence general notices, it can measure by performing X-ray fluorescence. About element distribution, it is obtained from each element concentration at the time of a hydrochloric acid or each dissolution of as opposed to [carry out the measurement quantum of the amount of elements while carrying out the fluorine acid dissolution with plasma emission spectrometry (ICP), and] the concentration at the time of all ** of each element by asking for the rate of the dissolution.

[0182] Moreover, it can ask for the number pitch diameter of a magnetic oxide of iron by measuring with a digitizer etc. the photograph which carried out photomicrography with the transmission electron microscope. The magnetic properties of the magnetic substance are the values measured under external magnetic field 795.8 kA/m using "oscillating sample mold magnetometer VSM-3S-15" (Toei Industry make). According to a BET adsorption method, specific surface area makes nitrogen gas stick to the department front face of a trial using specific-surface-area measuring device auto soap 1 (Yuasa Ionics make), and computes specific surface area using a BET multipoint method.

[0183] The toner of this invention may contain a wax. There is the following in the wax used for this invention. For example, they are paraffin wax and its derivative, a montan wax and its derivative, a micro crystallin wax and its derivative, the Fischer Tropsch wax and its derivative, a polyolefine wax and its derivative, carnauba wax, its derivative, etc. Oxide, a block copolymerization object with a vinyl system monomer, and a graft denaturation object are included in a derivative.

[0184] As for these wax total contents, in the toner of this invention, it is effective for it to be used in 0.1 – 15 mass section, and to use in 0.5 – 12 mass section preferably to the binding resin 100 mass section. Moreover, two or more waxes may be used together.

[0185] The toner of this invention contains a coloring agent further. The pigment or color with arbitration besides the above-mentioned magnetic oxide of iron suitable as a coloring agent which can be used for the toner of this invention is mentioned. For example, as a pigment, there are carbon black, aniline black, acetylene black, naphthol yellow, Hansa yellow, a rhodamine lake, an alizarin lake, red ocher, a copper phthalocyanine blue, indanthrene blue, etc. in order that these may maintain the optical density of a fixing image — the need — sufficient amount uses — having — the binding resin 100 mass section — receiving — 0.1 – 20 mass section — the addition of 0.2 – 10 mass section is preferably good. Moreover, it is the same purpose and a color is used further. for example, an azo system color, an anthraquinone system color, a xanthene system color, and a methine system color — it is — the binding resin 100 mass section — receiving — 0.1 – 20 mass section — the addition of 0.3 – 10 mass section is preferably good.

[0186] In this invention, it is desirable to ** the non-subtlety fine particles of a particle with a still finer particle size like a silica, an alumina, the inorganic oxide like titanium oxide, and carbon black and fluoride carbon outside to a toner particle.

[0187] When distributing a toner particle front face, since the direction used as a fine particle becomes high, fluid grant nature has [a silica, an alumina, or titanium oxide pulverized coal] it [desirable] What is set to 5-200nm as number mean particle diameter is at best still more desirable, and 10-100nm is good. As pulverized coal by which the thing of the range more than 30m²/g (especially 60-400m²/g) was desirable as parent pulverized coal, and surface treatment was carried out in the specific surface area by the nitrogen adsorption measured with the BET adsorption method, the thing of the range more than 20m²/g (especially 40-300m²/g) is desirable.

[0188] To the toner particle 100 mass section, the dosage of such pulverized coal becomes suitable surface coverage, when 0.03-5 mass section addition is carried out.

[0189] As whenever [hydrophobing / of the non-subtlety fine particles used for this invention], it is 50% or more which shows 30% or more of value with methanol. WETTA kinky thread tea desirable still more preferably. As a hydrophobing processing agent, the silane compound and silicone oil which are a ** silicon finishing agent are desirable.

[0190] For example, silane compounds, such as alkyl alkoxysilane, such as dimethyldimethoxysilane, trimethylethoxysilane, and butyltrimethoxysilane, a dimethyl dichloro silane and a trimethyl KURORU silane, an allyl compound dimethyl KURORU silane, hexamethyldisilazane, an allyl compound phenyl dichloro silane, a benzyl dimethyl KURORU silane, vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, vinyltriacetoxysilane, a divinyl KURORU silane, and a dimethyl vinyl KURORU silane, can be used.

[0191] It may mix with a carrier and the toner of this invention may be used as a two component developer. The resistance of a carrier is good to adjust the concavo-convex degree on the front face of a carrier, and the amount of the resin to cover, and to make it 106 - 1010 ohm-cm.

[0192] As resin which covers a carrier front face, a styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, an acrylic ester copolymer, a methacrylic ester copolymer, silicone resin, fluorine content resin, polyamide resin, ionomer resin, polyphenylene sulfide resin, or such mixture can be used.

[0193] As a magnetic material of a carrier core, oxide, such as a ferrite, an iron overload mold ferrite, magnetite, and gamma-ferrous oxide, iron and cobalt, metals like nickel, or these alloys can be used. Moreover, as an element contained in these magnetic materials, iron, cobalt, nickel, aluminum, copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, a bismuth, calcium, manganese, a selenium, titanium, a tungsten, and vanadium are mentioned.

[0194] Moreover, in order to raise the development nature of a toner, and endurance, it is also desirable to add the following inorganic fine particles. Silicon compounds, such as phosphoric-acid compound; silicon carbide, such as clay mineral; apatites [such as a metal salt; kaolin,], such as compound metallic-oxide; calcium carbonates, such as metallic-oxide; titanic-acid calcium, such as magnesium, zinc, aluminum, a cerium, cobalt, iron, a zirconium, chromium, manganese, strontium, tin, and antimony, titanic-acid magnesium, and strontium titanate, a magnesium carbonate, and aluminum carbonate, and silicon nitride; carbon powder, such as carbon black and graphite, is mentioned. Especially, a zinc oxide, an aluminum oxide, cobalt oxide, a manganese dioxide, strontium titanate, titanic-acid magnesium, etc. are desirable.

[0195] Furthermore, the following lubricant powder can also be added to a toner. Fluororesins, such as Pori Fluor ethylene and polyvinylidene fluoride; fluorine compounds, such as fluoride carbon, are mentioned.

[0196] After mixing enough a toner component which was mentioned above with the mixer of a ball mill and others as an approach of manufacturing the toner of this invention, the method of obtaining a toner is desirable by using the heat kneading machine like a hot calender roll kneader and an extruder, kneading, grinding mechanically after cooling solidification, and classifying a pulverized powder. How to make core material, shell material, or these both contain a predetermined ingredient in the so-called microcapsule toner which consists of the polymerization method toner manufacturing method; core material and the shell material which are made to carry out a polymerization and obtain a toner after mixing a predetermined ingredient to the monomer which should constitute binding resin and considering as emulsification suspension otherwise; after distributing a component in a binding resin solution, the method of obtaining a toner is mentioned by carrying out spray drying. Furthermore, a desired additive and a desired toner particle can fully be mixed with the mixer like a Henschel mixer if needed, and the toner of this invention can be manufactured.

[0197] As a mixer, for example, a Henschel mixer (Mitsui Mining Co., Ltd. make); super mixer (Kawata Mfg. make); RIBOKON (Okawara Mfg. Co., Ltd. make); NAUTA mixer, A turbulizer, a SAIKURO mix (Hosokawa Micron CORP. make); spiral pin mixer (product made from Pacific Ocean machine ** Co.); A rhe DIGE mixer (pine baud company make) is mentioned. as a kneading machine — KRC kneader (Kurimoto, Ltd. make); Bus KO - kneader (product made from Buss); TEM die pressing appearance machine (Toshiba Machine Co., Ltd. make); TEX 2 shaft kneading machine (Japan Steel Works, Ltd. make); P CM kneading-machine (Ikegai place company make); — 3 roll mills — A mixing roll mill, a kneader (the Inoue factory company make); A knee DEKKUSU (Mitsui Mining Co., Ltd. make); MS type pressurized kneader, A Banbury mixer (Kobe Steel, Ltd. make) is mentioned. NIDARUDA (the Moriyama factory company make); as a grinder A counter jet mill, micron jet, an INOMAIZA (Hosokawa Micron CORP. make); IDS mold mill, A PJM jet pulverizer A turbo mill (turbo industrial company make) is mentioned. (Japanese pneumatic industrial company make); cross jet mill (Kurimoto, Ltd. make); — Ur Max (Nisso Engineering Co., Ltd. make); — SK Jet Ore Mill (Seishin Enterprise make); — KURIPU TRON (Kawasaki Heavy Industries, Ltd. make); — As a classifier, a KURASSHIRU, Micron Classy fire, and SUPEDIKKUKURASHI fire (Seishin Enterprise make); turbo KURASSHI fire (Nissin engineering company make); micron separator, TABOPU REXX (ATP), a TSP separator (Hosokawa Micron CORP. make); Elbow jet (Nittetsu Mining Co., Ltd. make), Dispersion separator (Japanese pneumatic industrial company make); as sieve equipment used in order to mention YM micro cut (the Yasukawa business-affairs

company make) and to screen coarse grain etc. Ultrasonic (Koei Sangyo CO., LTD. make); A REZONA sheave, gyroscope shifter (TOKUJU CO., LTD.); — BAIBURA sonic system (Dalton Corp. make); SONIKURIN (Sintokogio, Ltd. make); — turbo screener (turbo industrial company make); — micro shifter (Makino industrial company make); — a circular oscillating sieve etc. is mentioned.

[0198]

[Example] Although an example is given to below and this invention is more concretely explained to it, this does not limit this invention at all. Moreover, the "section" means the "mass section" among an example.

[0199]

The <example C-1 of manufacture of the amount component of giant molecules>, and styrene The 78.5 mass sections and acrylic-acid n-butyl 20 mass sections and methacrylic acid 1.5 mass sections, 2, and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl)

Propane After nitrogen's having fully permuted the inside of a container and carrying out a temperature up to 120 degrees C, agitating the xylene 200 mass section for 1.0 mass sections above-mentioned each component within 4 opening flask, it was dropped over 4 hours. Furthermore, the polymerization was completed under xylene reflux. Thus, the obtained resin is set to C-1.

[0200] In the example C-1 of the <example C-2 of manufacture of amount component of giant molecules> manufacture, resin C-2 was obtained like the example C-1 of manufacture except having changed into the styrene 75 mass section, acrylic-acid n-butyl 23 mass section, maleic-acid monobutyl 2 mass section, 2, and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane 0.6 mass section.

[0201] It sets for the example C-1 of the <example C-3 of manufacture of amount component of giant molecules> manufacture, and is styrene 80 mass section, acrylic-acid n-butyl 19 mass section, methacrylic-acid 1 mass section, 1, and 1-G tert-butyl peroxide. — It changed into the 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane 2 mass section, and resin C-3 was obtained like the example C-1 of manufacture except having changed the temperature in a flask into 130 degrees C.

[0202] In the example C-1 of the <example C-4 of manufacture of amount component of giant molecules> manufacture, resin C-4 was obtained like the example C-1 of manufacture except having changed into the styrene 80 mass section, acrylic-acid n-butyl 20 mass section, 2, and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane 1 mass section.

[0203] In the example C-1 of the <example C-5 of manufacture of amount component of giant molecules> manufacture, resin C-5 was obtained like the example C-1 of manufacture except having changed into the styrene 72 mass section, acrylic-acid n-butyl 18 mass section, methacrylic-acid 10 mass section, 2, and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane 1 mass section.

[0204] In the example C-1 of the <example C-6 of manufacture of amount component of giant molecules> manufacture, resin C-6 was obtained like the example C-1 of manufacture except having changed into the styrene 81.8 mass section, acrylic-acid n-butyl 18 mass section, maleic-acid monobutyl 0.2 mass section, 2, and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane 1 mass section.

[0205] In the example C-1 of the <example C-7 of manufacture of amount component of giant molecules> manufacture, it changed into the styrene 80 mass section, acrylic-acid n-butyl 19 mass section, methacrylic-acid 1 mass section, 1, and 1-G t-butylperoxycyclohexane 0.2 mass section, and resin C-7 was obtained like the example C-1 of manufacture except having changed the temperature in a flask into 110 degrees C.

[0206]

The <example A-1 of manufacture of an acrylic acid and methacrylic-acid unit content vinyl resin>, and the amount component resin C-1 of macromolecules 25 mass sections and styrene The 60.2 mass sections and acrylic-acid n-butyl 14 mass sections and a methacrylic acid The 0.8 mass section and di-t-butyl peroxide It was dropped into the xylene 200 mass section among the 2 mass sections above-mentioned ingredients, having applied [the monomer and] them for 4 hours. Furthermore, the polymerization was completed under xylene reflux, the polymerization solution of C-1 was added so that a resinous principle might become an equivalent for 25 mass sections, and distillation removal of the solvent was carried out under reduced pressure. Thus, the obtained resin is set to A-1.

[0207] In the example A-1 of the <example A-2 of manufacture of acrylic-acid and methacrylic-acid unit content vinyl resin> manufacture, resin A-2 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed the amount component resin C-2 of giant molecules into 25 mass sections, the styrene 59.8 mass section, the acrylic-acid n-butyl 15 mass section, the methacrylic-acid 0.2 mass section, and the di-t-butyl peroxide 0.7 mass section.

[0208] In the example A-1 of the <example A-3 of manufacture of acrylic-acid and methacrylic-acid unit content vinyl resin> manufacture, resin A-3 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed the amount component resin C-3 of giant molecules into 25 mass sections, the styrene 68 mass section, the acrylic-acid n-butyl 6 mass section, the methacrylic-acid 1 mass section, and the di-t-butyl peroxide 6 mass section.

[0209] In the example A-1 of the <example A-4 of manufacture of acrylic-acid and methacrylic-acid unit content vinyl resin> manufacture, resin A-4 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed the amount component resin C-4 of giant molecules into 25 mass sections, the styrene 61 mass section, the acrylic-acid n-butyl 14 mass section, and the di-t-butyl peroxide 2.4 mass section.

[0210] In the example A-1 of the <example A-5 of manufacture of acrylic-acid and methacrylic-acid unit content vinyl resin> manufacture, resin A-5 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed the amount component resin C-5 of giant molecules into 25 mass sections, the styrene 58 mass section, the acrylic-acid n-butyl 14 mass section, the methacrylic-acid 3 mass section, and the di-t-butyl peroxide 2.4 mass section.

[0211] In the example A-1 of the <example A-6 of manufacture of acrylic-acid and methacrylic-acid unit content vinyl resin> manufacture, resin A-6 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed the amount component resin C-6 of giant molecules into 50 mass sections, the styrene 42 mass section, the acrylic-acid n-butyl 8 mass section, and the di-t-butyl peroxide 2 mass section.

[0212] In the example A-1 of the <example A-7 of manufacture of acrylic-acid and methacrylic-acid unit content vinyl resin> manufacture, resin A-7 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed the amount component resin C-7 of giant molecules into 25 mass sections, the styrene 59 mass section, the acrylic-acid n-butyl 15 mass section, the methacrylic-acid 1 mass section, and the di-t-butyl peroxide 0.5 mass section.

[0213]

The <example B-1 of manufacture of glycidyl group content vinyl resin>, and styrene 75 mass sections and acrylic-acid n-butyl 18 mass sections and glycidyl methacrylate Seven mass sections and di-t-butyl peroxide After nitrogen's having fully permuted the inside of a container and carrying out a temperature up to 120 degrees C, agitating the xylene 200 mass section for 5 mass sections above-mentioned each component within 4 opening flask, it was dropped over 4 hours. Furthermore, the polymerization was completed under after xylene reflux and distillation removal of the solvent was carried out under reduced pressure. Thus, the obtained resin is set to B-1.

[0214] In the example B-1 of the <example B-2 of manufacture of glycidyl group content vinyl resin> manufacture, resin B-2 was obtained like the example B-1 of manufacture except having changed into the styrene 75.7 mass section, the acrylic-acid n-butyl 20 mass section, the glycidyl methacrylate 4.3 mass section, and the di-t-butyl peroxide 1 mass section.

[0215] In the example B-1 of the <example B-3 of manufacture of glycidyl group content vinyl resin> manufacture, resin B-3 was obtained like the example B-1 of manufacture except having changed into the styrene 75.7 mass section, the acrylic-acid n-butyl 20 mass section, the glycidyl methacrylate 4.3 mass section, and the di-t-butyl peroxide 10 mass section.

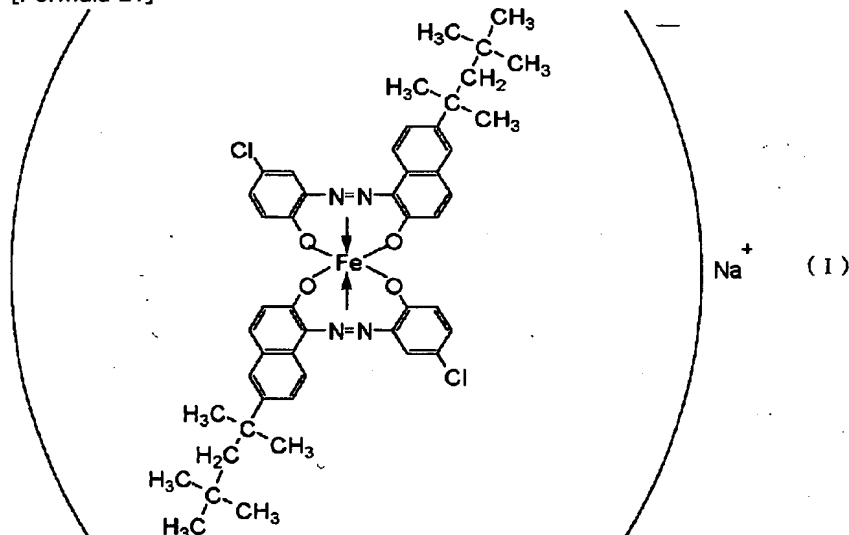
[0216] In the example B-1 of the <example B-4 of manufacture of glycidyl group content vinyl resin> manufacture, resin B-4 was obtained like the example B-1 of manufacture except having changed into the styrene 60 mass section, the acrylic-acid n-butyl 20 mass section, the glycidyl methacrylate 20 mass section, and the di-t-butyl peroxide 5 mass section.

[0217] The monoazo compound compounded by the general diazo coupling reaction of a <example 1 of azo iron compound manufacture> 4-chloro-2-aminophenol and 6-t-octyl-2-naphthol was added to N.N-dimethylformamide (DMF), and was agitated. The sodium carbonate was added to this solution, the temperature up was carried out to 70 degrees C, iron(II) sulfate and 7 hydrate was added, and it was made to react for 5 hours. After making it cool radiationally to a room temperature after that, after separating the product which deposited and carrying out [be / it / under / isopropanol / adding] the heating dissolution at 70 degrees C, it cooled radiationally to the room temperature, and the azo iron compound was crystallized. Made it distribute, and filter and rinse this reaction mixture, water was made to dry it, and the azo iron compound (I) expressed with the following type was obtained. The degree of crystallinity of an azo iron compound (I) was 98.0%.

[0218] The X diffraction spectrum of an azo iron compound (I) is shown in drawing 1.

[0219]

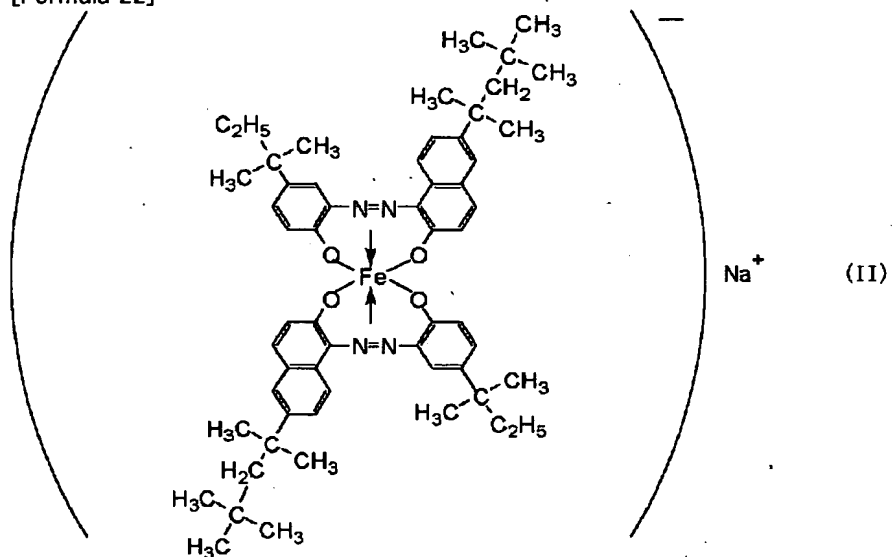
[Formula 21]



[0220] In the example 1 of the <example 2 of azo iron compound manufacture> azo iron compound manufacture, the azo iron compound (II) expressed with the following formula (II) using the same approach as the example 1 of azo iron compound manufacture was obtained except having used the 4-t-pentyl-2-aminophenol for the raw material. The degree of crystallinity of an azo iron compound (II) was 97.2%.

[0221]

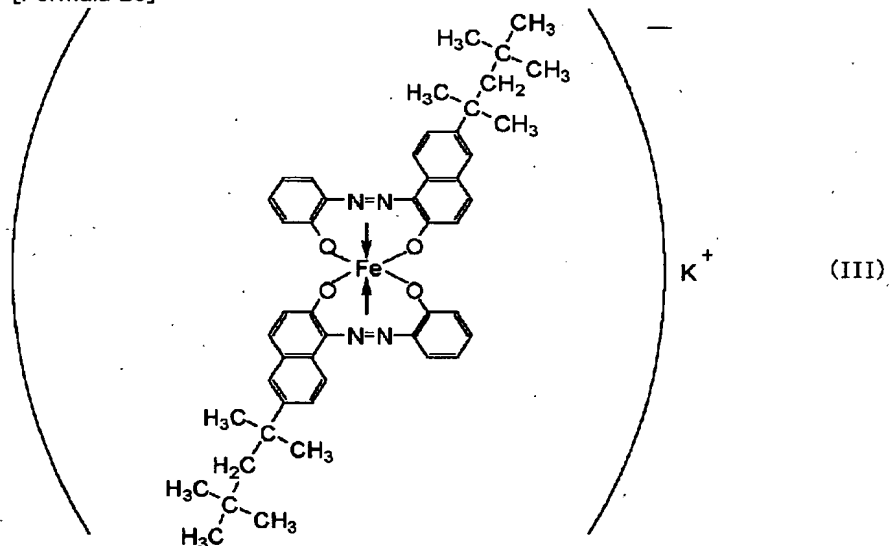
[Formula 22]



[0222] In the example 1 of the <example 3 of azo iron compound manufacture> azo iron compound manufacture, the azo iron compound (III) expressed with the following formula (III) using the same approach as the example 1 of azo iron compound manufacture was obtained except having used 2-aminophenol and potassium carbonate for the raw material. The degree of crystallinity of an azo iron compound (III) was 96.8%.

[0223]

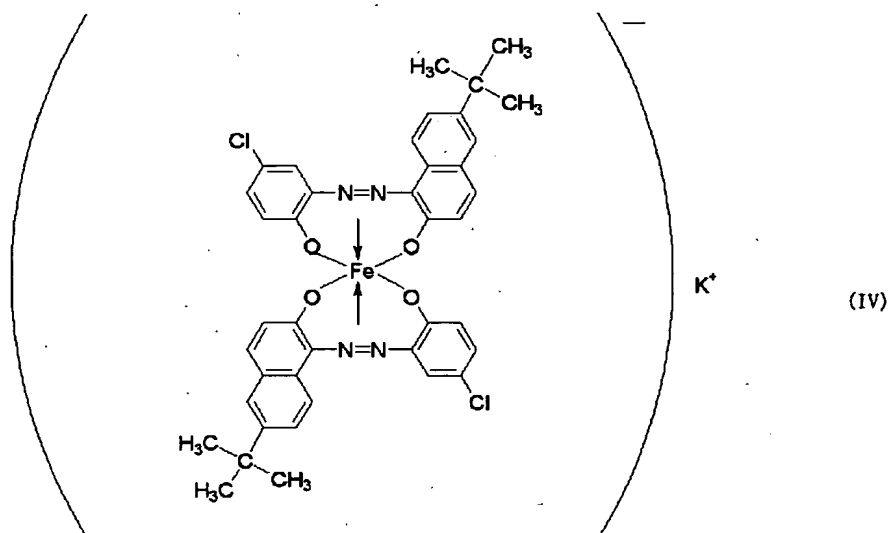
[Formula 23]



[0224] In the example 1 of the <example 4 of azo iron compound manufacture> azo iron compound manufacture, the azo iron compound (IV) expressed with the following formula (IV) using the same approach as the example 1 of azo iron compound manufacture was obtained except having used 6-*t*-butyl-2-naphthol and potassium carbonate for the raw material. The degree of crystallinity of an azo iron compound (IV) was 95.8%.

[0225]

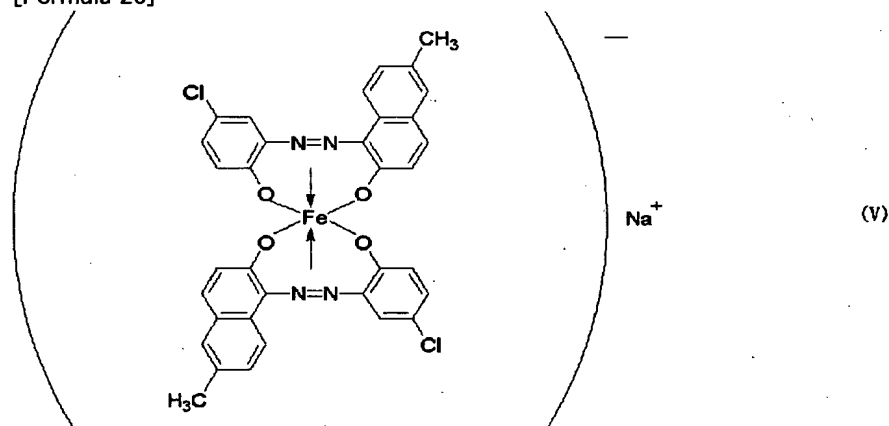
[Formula 24]



[0226] In the example 1 of the <example 5 of azo iron compound manufacture> azo iron compound manufacture, the azo iron compound (V) expressed with the following formula (V) using the same approach as the example 1 of azo iron compound manufacture was obtained except having used 6-methyl-2-naphthol for the raw material. The degree of crystallinity of an azo iron compound (V) was 83.0%.

[0227]

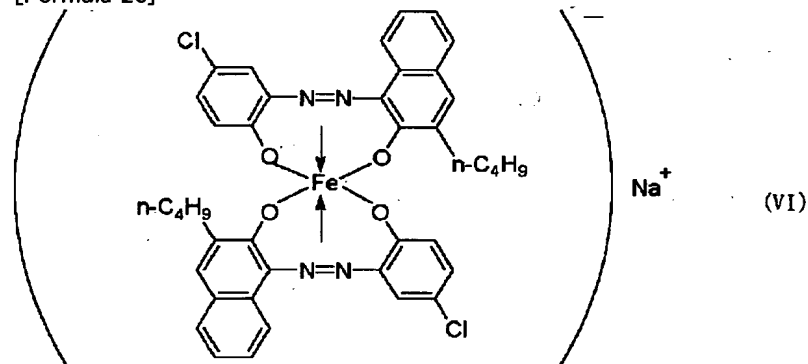
[Formula 25]



[0228] In the example 1 of the <example 6 of azo iron compound manufacture> azo iron compound manufacture, the azo iron compound (VI) expressed with the following formula (VI) using the same approach as the example 1 of azo iron compound manufacture was obtained except having used 3-n-butyl 2-naphthol for the raw material. The degree of crystallinity of an azo iron compound (VI) was 84.8%.

[0229]

[Formula 26]

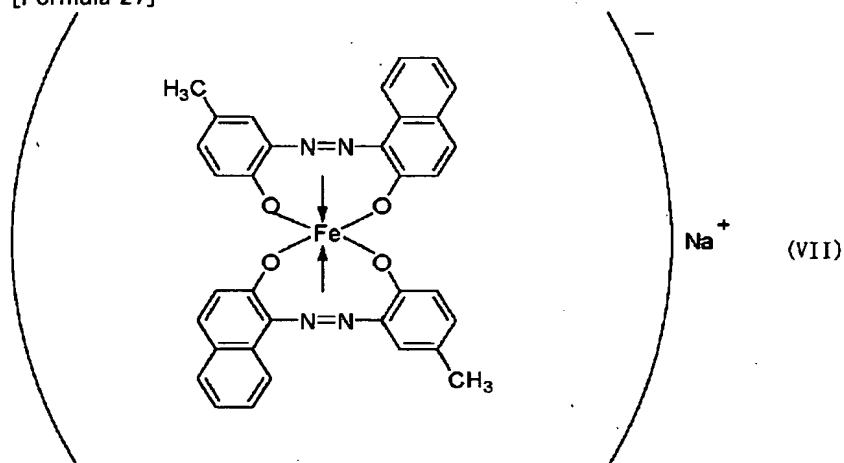


[0230] In the example 1 of the <example 7 of azo iron compound manufacture> azo iron compound manufacture, the azo iron compound (VII) expressed with the following formula (VII) using the same approach as the example 1 of azo iron compound manufacture was obtained except having used 2-naphthol and a 4-methyl-2-aminophenol for the

raw material. The degree of crystallinity of an azo iron compound (VII) was 72.2%.

[0231]

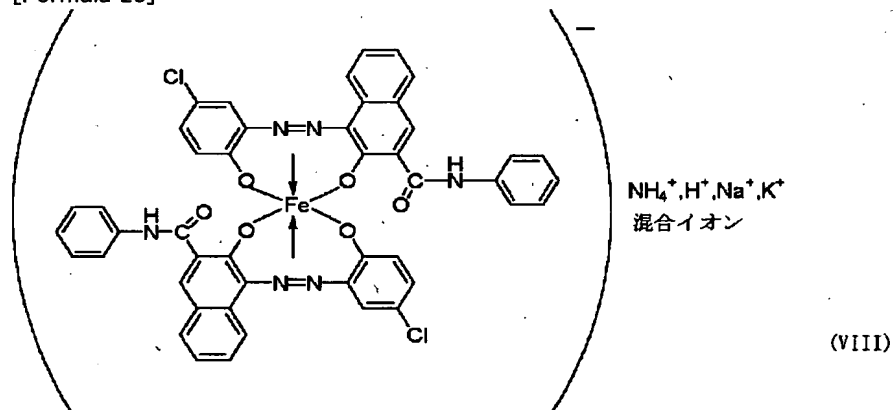
[Formula 27]



[0232] In the example 1 of the <example 8 of azo iron compound manufacture> azo iron compound manufacture, the azo iron compound (VIII) which metalizes the above-mentioned compound 38 according to the approach of the example 1 of azo iron compound manufacture, and is expressed with the following formula (VIII) was obtained. The additive was adjusted and it was made counter ion at the mixture of the following ion. The degree of crystallinity of an azo iron compound (VIII) was 95.6%.

[0233]

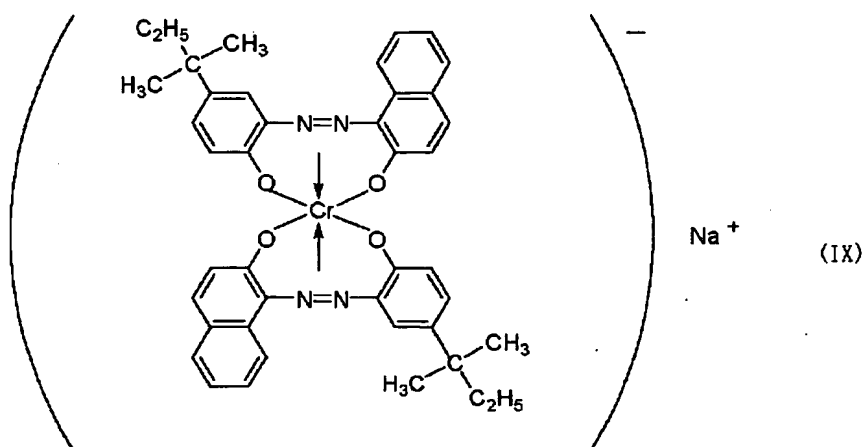
[Formula 28]



[0234] In the example 1 of the <example 9 of azo chromium compound manufacture> azo iron compound manufacture, the azo chromium compound (IX) expressed with the following formula (IX) using the same approach as the example 1 of azo iron compound manufacture was obtained except having used 2-naphthol, a 4-t-pentyl-2-aminophenol, and formic acid chromium (III). The degree of crystallinity of an azo chromium compound (IX) was 90.7%.

[0235]

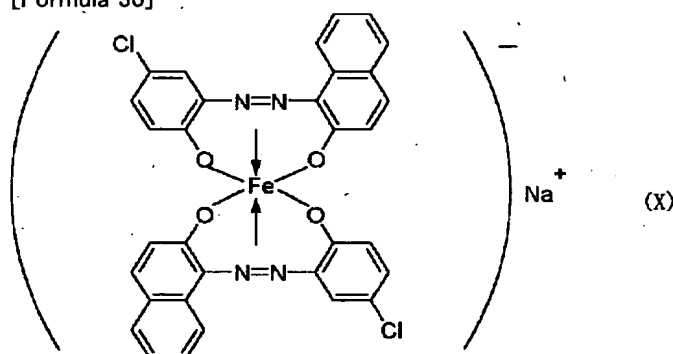
[Formula 29]



[0236] In the example 1 of the <example 10 of azo iron compound manufacture> azo iron compound manufacture, the azo iron compound (X) expressed with the following formula (X) using the same approach as the example 1 of azo iron compound manufacture was obtained except having used 2-naphthol for the raw material. The degree of crystallinity of an azo iron compound (X) was 89.6%.

[0237]

[Formula 30]



[0238] In the example 7 of the <example 11 of azo iron compound manufacture> azo iron compound manufacture, made it distribute, and filter and rinse the reaction mixture in the inside of N,N-dimethylformamide (DMF), water was made to dry it, without performing the crystallization process in the inside of isopropanol, and the amorphous-like azo iron compound (XI) was obtained. The degree of crystallinity of an azo iron compound (XI) was 13.8%.

[0239]

[Table 1]

77リジン酸または77リジン酸含有ビニル樹脂

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
高分子量成分	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
高/低 (※1)	25/75	25/75	25/75	25/75	25/75	50/50	25/75
P1Mw (※2)	10800	24400	2400	8100	8300	10500	35400
P2Mw (※3)	16 万	51 万	8 万	18 万	19 万	29 万	125 万
酸価(mgKOH/g)	7.4	3	8.2	0	35.1	0.4	7.9
Tg	57.8	58.4	56.1	57.3	57.4	57.2	58.2
THF 不溶分	0	0	0	0	0	0	0

※1: 高分子量成分樹脂と低分子量成分樹脂との含有割合

※2: 低分子量側ビニル(P1)のビニル分子量

※3: 高分子量側ビニル(P2)のビニル分子量

[0240]

[Table 2]

77リジン酸含有ビニル樹脂

	B-1	B-2	B-3	B-4
Mw	20300	61200	2300	19800
酸価(eq/kg)	0.6	0.3	0.3	1.3
THF 不溶分	0	0	0	0

[0241] In generation of a <example of magnetic-substance manufacture> magnetic oxide of iron, magnetic-substance a-c shown in Table 3 was obtained by changing the class and addition of a salt of an element to add, and adjusting pH further. In addition, the amount of the content element in Table 3 is mass % on the basis of a magnetic oxide of iron.

[0242]

[Table 3]

磁性体	含有元素 (質量%)	個数平均粒径 (μm)	鉄元素の溶解率が20% の時の珪元素の溶解率 (%)	鉄元素の溶解率が20% の時のAl元素の溶解率 (%)	飽和磁化 (Am^2/kg)	残留磁化 (Am^2/kg)	抗磁力 (kA/m)
磁性体 a	珪素 0.57 / 炭素 0.2	0.22	71.3	99.5	85.1	5.3	5.2
磁性体 b	珪素 0.5	0.20	60.4	-	82.3	4.0	3.7
磁性体 c	-	0.21	-	-	84.6	4.7	4.7

[0243] The glycidyl group content vinyl resin (resin B-1) 5 mass section obtained in the acrylic-acid and methacrylic-acid unit content vinyl resin (resin A-1) 95 mass section and the example B-1 of manufacture which were acquired in the example A-1 of [example 1] manufacture was kneaded at 200 degrees C after mixing with the Henschel mixer at the 2 shaft kneading extruder, cooling grinding was carried out, and binding resin 1 was obtained.

[0244]

- The above-mentioned binding resin 1 The 100 mass sections and magnetite 90 mass sections and polyethylene wax Four mass sections and iron azo compound (I) After fully front-mixing the 2 mass sections above-mentioned ingredient with a Henschel mixer, melting kneading was carried out with the 2 shaft kneading extruder set as 150 degrees C. After cooling the obtained kneading object and carrying out coarse grinding by the cutter mill, it pulverized using the pulverizer using a jet stream, and the obtained pulverizing object was further classified with the pneumatic elutriation machine, and classification pulverized coal (toner particle) with a weight mean diameter of 8.0

micrometers was obtained. Compared with that to which the obtained classification pulverized coal has not added glycidyl group content vinyl resin (B-1), the rise of the melt viscosity at the time of melting kneading was seen, and it checked carrying out crosslinking reaction. Furthermore, the bridge formation component generated by the reaction of a carboxyl group and a glycidyl group, and THF insoluble matter generated by toner-ization.

[0245] Hexamethyldisilazane treatment was carried out to this magnetic toner particle 100 mass section, the hydrophobic silica pulverized coal (BET120m²/g) 1.2 mass section which subsequently performed dimethyl silicone oil processing was mixed with the Henschel mixer, and the sieve negative electrification nature magnetism toner 1 was prepared in the mesh of 100 micrometers of openings. The physical properties of this toner were shown in Table 4.

[0246] Measurement of the molecular weight distribution in GPC of the obtained toner 1, a weight mean diameter, and the acid number was performed. The molecular weight distribution in GPC were measured on condition that the following.

[0247] In the 40-degree C heat chamber, the column was stabilized and the tetrahydro furan (THF) was measured as a solvent in the column in this temperature by doing about 100microl impregnation of a sink and the THF solution of a sample by the rate of flow 1ml/m. In the determination of molecular weight of a sample The molecular weight distribution which a sample has By several sorts of mono dispersion polystyrene standard samples (F-850 by TOSOH CORP., F-80, F-4, A-2500, F-450, F-40, F-2, A-1000, F-288, F-20, F-1, A-500, F-128, F-10, A-5000) It computed from the relation of the opposite numeric value of a calibration curve and the number of counts which were created. RI (refractive index) detector was used for the detector. As a column, shodexGPCKF-801 by Showa Denko K.K. and the thing which combined 802, 803, 804, and 805,806,807,800P were used.

[0248] The sample for GPC measurement is the following, and was made and produced. After putting the toner into THF and leaving it for several hours, you could shake enough, and it mixed (until the coalescence object of a toner was lost), and was left for further 12 hours or more. It was made for the neglect time amount of the toner to the inside of THF to turn into 24 hours or more at this time. Then, what passed the sample processing filter (my SHORI disk H-25-5 TOSOH CORP. make) was made into the test portion of GPC. Sample concentration was adjusted so that a resinous principle might become in ml and 0.1mg /.

[0249] The acid number and the weight mean diameter of a toner were measured using the approach described in the gestalt of implementation of invention, and the same approach.

[0250] Toner physical properties are shown in Table 4. It passed through the 100 mass sections and the hydrophobic silica pulverized coal 1.2 mass section, this toner 1 was mixed by the NSHIERU mixer, and the developer was prepared.

[0251] Next, the approach that this prepared developer is shown below estimated. An evaluation result is shown in Table 5.

[0252] (It **** and examines) The above-mentioned toner was put into the process cartridge, and the laser beam printer LaserJet4100 made from Hewlett Packard was used. This process speed was 140 mm/sec.

[0253] An example of the process cartridge which can be used for this invention at drawing 2 is shown. drawing 2 — setting — 1 — a developer and 2 — a toner bottle and 3 — an electrostatic drum-like latent-image supporter (photo conductor drum) and 6 — a development sleeve and 7 — a cleaning blade and 8 — in the elastic blade as toner thickness specification-part material, and 9, a cleaner and 15 show a magnet and, as for blade supporter material and 13, 18 shows a process cartridge, as for a toner and 14.

[0254] It examined by having ****(ed) by the above-mentioned setups under (32.5 degrees C, 80% of relative humidity) (15 degrees C, 10% of relative humidity) the high-humidity/temperature environment and the low-humidity/temperature environment (image formation trial), and the obtained image was evaluated about the following item. The printing mode was set to 2 sheet / 20sec.

[0255] (1) 10000 sheets were printed out in the image concentration usual regular paper for copying machines (75 g/m²), and image concentration at the time of print initiation and termination was evaluated. In addition, image concentration measured relative concentration [as opposed to the print-out image of the white part of 0.00 in manuscript concentration] using the "Macbeth reflection density meter" (made in Macbeth).

[0256] (2) 10000 sheets were printed out in the fogging usual regular paper for copying machines (75 g/m²), and fogging at the time of print initiation and termination was evaluated. Fogging was computed from the comparison with the whiteness degree of the transfer paper measured in RIFUREKUTO meter (Tokyo Denshoku Co., Ltd. make), and the whiteness degree of the transfer paper after printing solid white. There is so little fogging that a numeric value is low.

[0257] (3) It set up so that it might **** 1000 sheets using the toner consumption above-mentioned **** testing machine in an ordinary temperature normal-relative-humidity environment (23 degrees C, 60%RH) and latent-image Rhine width of face might be set to about 420 micrometers by the 10-dot striping pattern of 600dpi the back, and 5000 images of 4% of rates of printing were outputted to A4 size paper, and consumption was calculated from change of the amount of toners in a development counter. Furthermore the solid black image was outputted and the image concentration at this time was checked.

[0258] (Low-temperature fixable one, elevated-temperature-proof offset nature) The above-mentioned toner was put into the process cartridge, and the laser beam printer LaserJet4100 made from Hewlett Packard was used. This process speed was 140 mm/sec. Furthermore, except converting so that the skin temperature of the heating roller of a heating pressurization roller fixing assembly can be changed from the outside to 120-250 degrees C, the same conditions as the equipment which the **** ****(ed) and was used by the trial were set up. The image sample was

printed out under (25 degrees C, 60% of relative humidity) the ordinary temperature normal-relative-humidity environment, making the laying temperature on this front face of a heating roller change into 5-degree-C unit. [0259] (4) Rubbing of the fixing image was carried out in gentle thin paper, applying the load of 4.9kPa(s) (50 g/cm²) to the test paper after print-out termination of the low-temperature fixable above-mentioned image sample, and it evaluated by making into fixing initiation temperature the minimum temperature whose decreasing rate (%) of the image concentration in rubbing order is 10% or less. In addition, the test paper used the severe regular paper for copying machines (90 g/m²) for fixable.

[0260] (5) The sample image of about 5% of elevated-temperature-proof offset nature image side moments was printed out, and extent of the dirt on an image estimated elevated-temperature-proof offset nature. The maximum temperature which the dirt on an image does not generate was shown in Table 5 as the elevated-temperature offset free starting point. In addition, the regular paper for copying machines (60 g/m²) which offset tends to generate as the test paper was used.

[0261] (6) Evaluation of spilling is spilling evaluation with the detailed thin line in connection with the image quality of a graphical image, and is [be / it / under / spilling evaluation level this example / setting] spilling evaluation in 100-micrometer Rhine which is easier to scatter rather than spilling in alphabetic character Rhine. The evaluation rank criteria are as follows.

A: There is no spilling.

B: Level which is satisfactory practically although several spilling parts exist.

C: Level which many spilling parts exist and poses a problem practically.

D: Spilling occurs innumerable by all the Rhine images.

[0262] (7) Blocking resistance evaluation [blocking resistance evaluation] After putting about 10g toner into 100 cc Pori Kapp and leaving it for three days at 50 degrees C, viewing estimated the effect on a toner.

A: It is very fitness (with no change).

B: Good (although floc is seen, it gets loose easily)

C: Practical use is possible. (it is hard to get loose)

D: Practical use is impossible. (caking)

[0263] (8) Pressurization roller dirt pressurization roller dirt nature printed out the sample image of about 5% of image side moments, and evaluated it by extent of the pressurization roller dirt of 4000 sheets after.

A: B which does not have dirt in an image and a pressurization roller : it is [0264] which remarkable dirt generated the image top on the satisfactory level C:pressurization roller, and dirt generated also on the image although dirt generating was carried out. [slight on a pressurization roller] Except having changed the formula of a toner as indicated in the [examples 2-15] table 4, toners 2-15 were manufactured using the same approach as an example 1, and physical properties were measured by the same approach as a toner 1. Binding resin adjusted Resin A and Resin B like the example 1, and used them as binding resin 1-8. Toner physical properties are shown in Table 4. About these toners 2-15, the same evaluation as an example 1 was performed. An evaluation result is shown in Table 5.

[0265] In the [example 1 of comparison] example 1, the azo chromium compound (IX) was used instead of the azo iron compound (I), except having changed the formula of a toner as indicated further in Table 4, the toner 16 was manufactured using the same approach as an example 1, and physical properties were measured by the same approach as a toner 1. Toner physical properties are shown in Table 4. About this toner 16, the same evaluation as an example 1 was performed. An evaluation result is shown in Table 5.

[0266] In the [example 2 of comparison] example 1, the electric charge control agent (X) was used instead of the azo iron compound (I), except having replaced the formula of a toner with as indicated further in Table 4, the toner 17 was manufactured using the same approach as an example 1, and physical properties were measured by the same approach as a toner 1. Toner physical properties are shown in Table 4. About the toner 17, the same evaluation as an example 1 was performed. An evaluation result is shown in Table 5.

[0267] Except having changed the formula of a toner as indicated in the [examples 3, 4, and 5 of comparison] table 4, toners 18, 19, and 20 were manufactured using the same approach as an example 1, and physical properties were measured by the same approach as a toner 1. Binding resin adjusted Resin A and Resin B like the example 1, and used them as binding resin 1-8. Toner physical properties are shown in Table 4. The same evaluation as an example 1 was performed about these toners 18, 19, and 20. An evaluation result is shown in Table 5.

[0268]

[Table 4]

	英1	英2	英3	英4	英5	英6	英7	英8	英9	英10	英11	英12	英13	英14	英15	比1	比2	比3	比4	比5
ト- No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
結着樹脂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	5	1	1	1	1	6	7	8
加酸モノ基含有樹脂	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-5	A-6	A-1	A-1	A-1	A-1	A-4	A-6	A-1
グリッド基含有樹脂	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-3	B-4	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-4	-
加酸モノ基1当量に対するグリッド基の当量	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.47	0.1	0.13	0.11	0.19	0.19	0.19	0.19	0	11.8	0
荷電制御剤	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	XI	I	I	I	I	I	I	IX	X	XI	XI	XI
磁性体	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	c	a	a	a	a	a
酸価 (ト-)	7.0	6.8	7.1	7.1	6.9	6.6	6.7	7.2	7.1	1.9	6.7	32.0	7.0	6.8	6.9	6.8	7.1	0.0	0.2	7.8
ト-分子重 (ゲル-)	9700	10000	9300	9200	9500	10200	9800	9600	10100	23100	2300	7000	92600	9700	10000	9800	9500	9200	10500	10000
ゲル-1	25.0万	24.3万	25.5万	24.0万	25.2万	26.1万	24.6万	25.1万	25.7万	238万	8.0万	18.1万	131万	24.7万	25.0万	24.8万	24.0万	23.0万	27.5万	25.1万
ゲル-2	237万	271万	216万	248万	256万	255万	242万	244万	250万	-	-	-	-	238万	241万	240万	245万	-	-	-
ト-固相比 (ト-)	20%	18%	19%	22%	17%	20%	19%	17%	18%	10%	6%	17%	19%	21%	19%	18%	20%	22%	27%	23%
Tg(ト-)	55.3	54.8	54.7	54.9	55.0	54.5	54.2	54.9	55.1	57.3	53.8	55.1	58.0	54.5	54.3	54.3	54.8	54.1	57.0	53.9
THF不溶分 (ト-)	21.2%	20.3%	23.1%	21.8%	22.3%	25.1%	21.0%	22.5%	25.8%	16.2%	5.0%	50.1%	10.1%	22.5%	23.6%	24.40%	23.10%	0.00%	19.80%	0.00%
ト-平均分子重 Q(m)	5600	5900	5900	5400	5600	5900	5900	6000	5900	7600	1100	4100	8200	5600	5900	6100	5900	5500	5900	5400
ト-平均分子重 Q(w)	16.1万	17.3万	15.9万	16.0万	16.9万	16.2万	16.5万	17.0万	16.4万	15.2万	6.1万	6.7万	14.4万	16.8万	16.5万	16.4万	16.8万	5.8万	6.4万	6.2万
ト-重量平均径 (μm)	5.2	5.3	5.3	5.2	5.4	5.3	5.2	5.2	5.2	5.3	5.2	5.3	5.3	5.3	5.2	5.4	5.3	5.3	5.2	5.2

[0269]

[Table 5]

	試 No.	耐熱性 (°C)	耐アモキグ性	画像濃度 (高温高湿)		画像濃度 (低温低湿)		飛び散り	消費量	加圧ローラ汚れ
				初期	1 万枚耐久後	初期	1 万枚耐久後			
実 1	1	>240	A	1.41	1.42	1.45	1.41	A	35	A
実 2	2	>240	A	1.40	1.43	1.41	1.42	A	35	A
実 3	3	>240	A	1.42	1.41	1.42	1.40	A	36	A
実 4	4	>240	A	1.36	1.39	1.40	1.41	A	38	A
実 5	5	>240	A	1.37	1.38	1.38	1.39	A	41	A
実 6	6	>240	A	1.36	1.38	1.37	1.38	A	40	A
実 7	7	>240	A	1.34	1.33	1.34	1.32	B	45	A
実 8	8	240	A	1.23	1.24	1.26	1.23	C	46	A
実 9	9	240	A	1.22	1.23	1.25	1.26	C	45	A
実 10	10	235	A	1.38	1.39	1.40	1.42	B	36	A
実 11	11	220	B	1.33	1.34	1.34	1.30	B	35	A
実 12	12	>240	A	1.35	1.32	1.30	1.34	B	37	B
実 13	13	>240	A	1.32	1.34	1.36	1.33	B	38	B
実 14	14	>240	A	1.41	1.42	1.44	1.42	A	39	A
実 15	15	>240	A	1.40	1.43	1.41	1.45	A	35	A
比 1	16	235	A	1.14	1.09	1.18	1.15	D	45	B
比 2	17	235	A	1.10	1.12	1.12	1.12	D	46	B
比 3	18	210	B	1.22	1.16	1.25	1.19	D	45	C
比 4	19	235	A	1.24	1.19	1.25	1.18	D	46	B
比 5	20	210	B	1.24	1.17	1.24	1.16	D	47	B

[0270]

[Effect of the Invention] According to this invention, high definition and high image concentration are maintained also in long-term use, it excels in environmental stability, **** of the superfluous toner to fogging or the Rhine image with little spilling is controlled, and few things to offer can do toner consumption compared with the former.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-15364
(P2003-15364A)

(43)公開日 平成15年1月17日(2003.1.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 G 9/097		C 0 9 B 45/14	A 2 H 0 0 5
9/083		45/16	A
9/087		45/22	
// C 0 9 B 45/14		G 0 3 G 9/08	3 4 6
45/16			3 2 5
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 36 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-196519(P2001-196519)

(22)出願日 平成13年6月28日(2001.6.28)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 飯田 英人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 粕谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー

(57)【要約】

【課題】 低温定着性と耐オフセット性を向上し、高品質なトナー画像を形成し、長期の耐久的な使用においてもカブリがなく安定した帯電性能を有し、長期の保存性に優れているトナーを提供することを課題とする。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤および有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、前記有機金属化合物は、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、該結着樹脂が、少なくとも (i) 酸価が1 mg KOH/g を超え100 mg KOH/g 未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、(ii) 酸価が1 mg KOH/g を超え100 mg KOH/g 未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂、及び (iii) アクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤および有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、

前記有機金属化合物は、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、

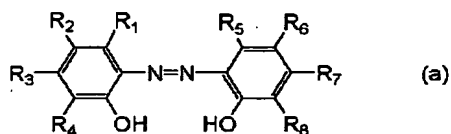
該結着樹脂が、少なくとも (i) 酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、(ii) 酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂、及び (iii) アクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有することを特徴とするトナー。

【請求項2】 前記アゾ化合物が少なくとも一つのアルキル基を置換基として持ち、結晶性であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記モノアゾ化合物が下記一般式

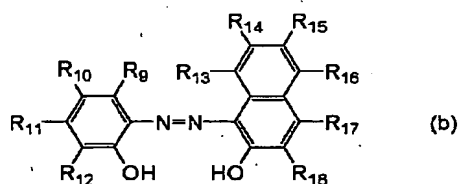
(a)、(b) または (c) で表されることを特徴とする請求項1または2に記載のトナー。

【化1】



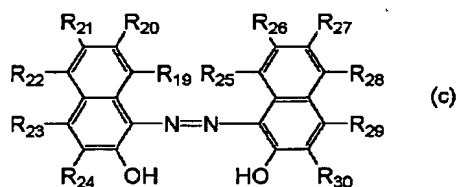
(式中R₁～R₈はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【化2】



(式中R₉～R₁₈はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【化3】

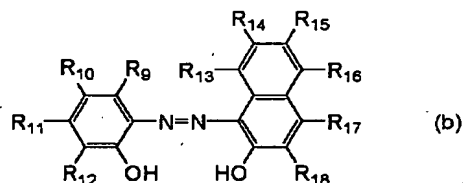


(式中R₁₉～R₃₀はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【請求項4】 前記モノアゾ化合物が下記一般式 (b)

で表されることを特徴とする請求項1または2に記載のトナー。

【化4】



(式中R₉～R₁₈はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、R₁₃～R₁₈のうち少なくとも一つがアルキル基である。)

【請求項5】 前記モノアゾ化合物が炭素数4～12のアルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

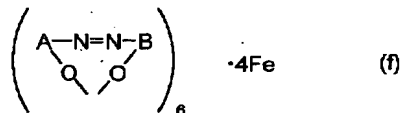
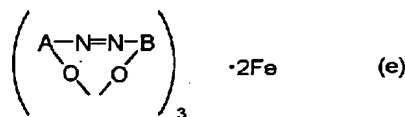
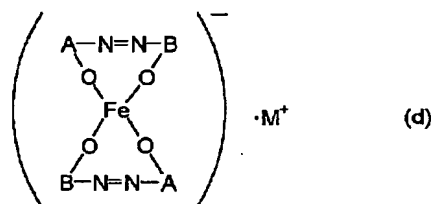
【請求項6】 前記モノアゾ化合物が炭素数6～10のアルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項5に記載のトナー。

【請求項7】 前記モノアゾ化合物が炭素数4～12の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項5に記載のトナー。

【請求項8】 前記モノアゾ化合物が炭素数6～10の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項5に記載のトナー。

【請求項9】 前記アゾ鉄化合物は下記一般式 (d)、(e) または (f) で表されることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【化5】



(式 (d)、(e)、(f) 中A、Bはそれぞれ独立してo-フェニレンまたは1, 2-ナフチレンを表し、少なくともAまたはBのいずれかに1個以上のアルキル基またはカルバモイル基を有する。また、A、Bはそれぞれハロゲン原子を置換基としてさらに有していてもよい。Mはカチオンであり、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンを

表す。)

【請求項10】 前記アゾ鉄化合物が前記結着樹脂100質量部に対し0.1~10質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該トナー中のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、数平均分子量 (Mn) が1,000乃至40,000であり、重量平均分子量 (Mw) が10,000乃至10,000,000であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 該トナー中のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域にメインピークを有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 該トナー中のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域及び分子量50,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域及び分子量800,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする請求項13に記載のトナー。

【請求項15】 該分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域、分子量50,000乃至800,000の領域及び分子量800,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする請求項13に記載のトナー。

【請求項16】 該分子量分布において、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5乃至40%の割合であることを特徴とする請求項11乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 該トナーの結着樹脂成分は、THF不溶分を0.1乃至60質量%含有することを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 該トナーのTHF可溶成分の酸価が0.1乃至50mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 前記着色剤は磁性酸化鉄であり、結着樹脂100質量部に対して20~200質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 前記磁性酸化鉄は、磁性酸化鉄を基準として異種元素を0.05~10質量%の割合で含有することを特徴とする請求項19に記載のトナー。

【請求項21】 前記異種元素がマグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウから選択される元素であることを特徴とする請求項20に記載のトナー。

【請求項22】 重量平均径が2.5~10 μ mであることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電記録などの画像形成方法における静電荷潜像を顕像化するためのトナーまたはトナージェット方式の画像形成方法に使用されるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 トナーは、現像されるべき静電潜像の極性に応じて、正または負の電荷を有する必要がある。トナーに電荷を保有させるためにはトナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することもできるが、この方法ではトナーの帯電が安定しないので、濃度の立ち上がりが遅く、カブリが生じ易い。そこで、所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために、荷電制御剤がトナーに添加される。

【0003】 今日、当該技術分野で知られている荷電制御剤は、負摩擦帯電性荷電制御剤として、モノアゾ染料の金属錯塩、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、芳香族ジオール等の金属錯塩、酸成分を含む樹脂等が知られている。正摩擦帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、アジン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等が知られている。

【0004】 しかしながら、荷電制御剤として用いられるアゾ染料構造の金属錯体の多くは、一般に安定性に乏しく、例えば、機械的な摩擦や衝撃、温度や湿度条件の変化、電気的衝撃、光照射等により分解または変化して初期の荷電制御性が失われ易い。また、実用レベルの帯電付与性を有するものであっても電荷の安定性への問題、製造方法等の違いにより荷電制御効果を持たない不純化学物質を含むことが多く、品質の安定性及び信頼性等の点で諸問題を残していた。

【0005】 特開平9-169919号公報に開示されているモノアゾ染料の金属錯塩化合物は摩擦帯電付与という観点からは優れたものであるが、環境変動、経時、使用状況に関わらず安定した現像が得られ、過剰なライン画像へのトナー載りを抑制するまでには至っていない。

【0006】 特開平11-7164号公報に開示されているアモルファス状の金属錯塩は、トナー中での分散性、及び帯電性には優れたものであるが、比較的軟らか

いために、トナーの長期の使用によって感光体へのトナーの付着、トナーの劣化が進んで現像性が徐々に低下するなどの問題があった。

【0007】一方、トナー像を紙等の転写シート上に定着する工程に関して、種々の方法や装置が提案、開発されているが、現在もっとも一般的な方法は熱ローラによる加熱圧着方式である。熱ローラによる加熱圧着方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラ表面に、被定着シートのトナー画像を加圧下で接触しながら通過させることにより定着を行うものである。この方法は、熱ローラの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に定着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

【0008】しかし、上述の従来多用されてきた熱ローラ定着方式は、転写材の通過あるいは他の外的要因で熱ローラの温度が変動することによる定着不良、また、加熱ローラへトナーが移転する、いわゆるオフセット現象を防止するために、加熱ローラを最適な温度範囲に維持する必要があり、このためには加熱ローラあるいは加熱体の熱容量を大きくしなければならず、これには大きな電力を必要とすると共に、画像形成装置の大型化や機内昇温を招く結果となる。

【0009】そこで、従来から、定着ローラ表面にトナーを付着させない、あるいは低温定着性を向上させる目的で、各種各様の手段が提案されてきた。例えば、ローラ表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムやフッ素系樹脂などで形成し、更にオフセット防止及びローラ表面の疲労を防止するために、シリコンオイルのような離型性の良い液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要のため、やはり定着装置が複雑になり装置が大型化する等の問題点を有している。

【0010】従って、良好なトナー顔画像の転写材への定着性、およびオフセット防止等を達成しつつ、効率良い定着方法を実現するためには、上述のような定着装置に加えて、トナーの特性に負うところが非常に大きくなる。

【0011】つまり、特にオフセット防止技術という観点からは、オフセット防止用液体の供給による耐オフセット方法は好ましくなく、むしろ定着温度領域の広い耐オフセット性の高いトナーの開発が強く望まれているのが現状である。そこでトナー自体の離型性を増すために、加熱時に十分熔融するような低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のワックスを添加する方法も行われているが、オフセット防止には有効である反面、トナーの凝集性が増し、且つ帯電特性が不安定となることから耐久時における現像性の低下を招きやすい。

そこで、この他の方法としてバインダー樹脂に改良を加える工夫がいろいろと試みられている。

【0012】例えば、オフセットを防止するためにトナー中のバインダー樹脂のガラス転移温度(T_g)や分子量を高め、トナーの熔融粘弾性を向上させる方法も知られている。しかしながら、このような方法でオフセット現象を改善した場合、現像性にはさほど影響は与えないが定着性が不十分となり、高速現像化や省エネルギー化において要求される低温度下での定着性、すなわち低温定着性が劣るという問題が生じる。

【0013】トナーの低温定着性を改良するには、熔融時におけるトナーの粘度を低下させ定着部材との接触面積を大きくする必要がある、このために使用するバインダー樹脂のT_gや分子量を低くすることが要求される。

【0014】すなわち、低温定着性と耐オフセット性とは相反する一面を有することから、これら機能を同時に満足するトナーの開発は非常に困難である。

【0015】この問題を解消するために、例えば特公昭51-23354号公報には、架橋剤と分子量調整剤を加え、適度に架橋されたビニル系重合体からなるトナーが開示され、更にはビニル系重合体において、T_g、分子量及びゲルコンテンツを組み合わせたブレンド系のトナーが多数提案されている。

【0016】このような架橋されたビニル系重合体あるいはゲル分を含有するトナーは、耐オフセット性においては優れた効果を示す。しかし、これらを含有させるにあたり、トナー原材料としてこの架橋されたビニル系重合体を用いると、トナー製造時の熔融混練工程にて、重合体中の内部摩擦が非常に大きくなり、大きなせん断力が重合体にかかる。このために多くの場合、分子鎖の切断が起こり、熔融粘度の低下を招き、耐オフセット性に悪影響を与える。

【0017】そこで、これを解決するために、特開昭55-90509号公報、同57-178249号公報、同57-178250号公報、同60-4946号公報では、カルボン酸を有する樹脂と金属化合物をトナー原材料として用い、熔融混練時に加熱反応させ、架橋重合体を形成させてトナー中に含有させることが紹介されている。

【0018】また、ビニル系樹脂単量体と更に特異なモノエステル化合物とを必須構成単位とするバインダーと多価金属化合物とを反応させ、金属を介して架橋するということが特開昭61-110155号公報、同61-110156号公報に開示されている。

【0019】また、特開昭63-214760号公報、同63-217362号公報、同63-217363号公報、同63-217364号公報では、低分子量と高分子量の2群に分かれる分子量分布を有し、低分子量側に含有されたカルボン酸基と多価金属イオンを反応させ架橋させる(溶液重合して得られた溶液に金属化合物の

分散液を加え、加温して反応させる)ということが開示されている。

【0020】また、特開平2-168264号公報、同2-235069号公報、同5-173363号公報、同5-173366号公報、同5-241371号公報では、結着樹脂中の低分子量成分と高分子量成分の分子量、混合比、酸価およびその比率を制御し、定着性、耐オフセット性等を改良したトナー用バインダー組成物及びトナーが提案されている。

【0021】また、特開昭62-9256号公報では、分子量と樹脂酸価が異なる2種類のビニル系樹脂をブレンドしたトナー用バインダー組成物について開示されている。

【0022】また、特開平3-63661号公報、同3-63662号公報、同3-63663号公報、同3-118552号公報では、カルボキシル基含有ビニル共重合体とグリシジル基含有ビニル共重合体に金属化合物を反応させて架橋させるということが開示されている。

【0023】また、特開昭62-194260号公報、特開平6-11890号公報、同6-222612号公報、同7-20654号公報、同9-185182号公報、同9-244295号公報、同9-319410号公報、同10-87837号公報、同10-90943号公報では、グリシジル基含有樹脂を架橋剤として用い、カルボキシル基含有樹脂より構成される樹脂組成物において、分子量分布、ゲル分、酸価、エポキシ価などを制御し、定着性や耐オフセット性等を改良したトナー用バインダー組成物及びトナーが提案されている。

【0024】上に述べたこれらの提案は、耐オフセット性向上に対して優れた効果がある。しかし、より高いプロセススピードの系においては、高温環境下での吸湿、低温環境下でのチャージアップの抑制、それに伴うトナー担持体上での鎖状トナーの形成状態など改良の余地を残している。また、簡便かつ省エネルギー化定着器の世情もあいまって低温定着性、耐オフセット性についても更なる向上が必要とされている。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題点を解消したトナーを提供することを課題とする。

【0026】すなわち、本発明は、低温定着性と耐オフセット性を向上し、高品質なトナー画像を形成し、長期の耐久的な使用においてもカブリがなく安定した帯電性能を有し、長期の保存性に優れているトナーを提供することを課題とする。

【0027】また、本発明は、トナー粒子中で各成分が均一に分散しており、長期間の使用においても、初期と同様な優れた画像特性を持つトナーを提供することを課題とする。

【0028】また、本発明は、高速なプロセススピードにおいてもトナーの低温定着性と高耐久性を両立するト

ナーを提供することを課題とする。

【0029】また、本発明は、長期の使用にわたって感光体へのトナー融着を防ぎ、初期と同等の優れた画像特性を長期の使用において有するトナーを提供することを課題とする。

【0030】さらに、本発明は、ライン画像への過剰なトナーの載りを抑制し、より高解像、高精細画像の形成が可能で消費量の少ないトナーを提供することを課題とする。

【0031】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するためにトナーの組成について鋭意研究を重ねた結果、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物を荷電制御剤としてトナーに用い、且つ結着樹脂が少なくとも(i)酸価が 1 mg KOH/g を超え 100 mg KOH/g 未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、(ii)酸価が 1 mg KOH/g を超え 100 mg KOH/g 未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂、及び(iii)アクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを有することにより、長期に亘るトナーの帯電安定性やトナー混合時の帯電均一性を維持しつつ、高温高湿、低温低湿環境下においても良好な帯電性を示し、ライン画像への過剰なトナーの載りを抑制し消費量の少ないトナーが得られることを見いだした。

【0032】すなわち、本発明のトナーは以下の通りである。

【0033】(1) 結着樹脂、着色剤および有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、前記有機金属化合物は、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、且つ該結着樹脂が少なくとも(i)酸価が 1 mg KOH/g を超え 100 mg KOH/g 未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、(ii)酸価が 1 mg KOH/g を超え 100 mg KOH/g 未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂、及び(iii)アクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを有することを特徴とするトナー。

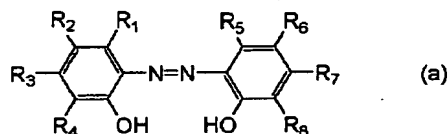
【0034】(2) 前記アゾ鉄化合物が少なくとも一つのアルキル基を有し結晶性であることを特徴とする

(1)のトナー。

【0035】(3) 前記モノアゾ化合物が下記一般式 (a)、(b) または (c) で表されることを特徴とする (1) または (2) のトナー。

【0036】

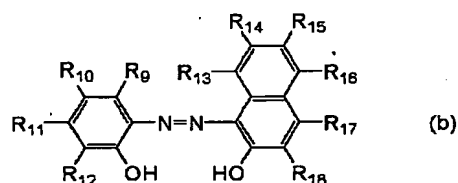
【化6】



(式中 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【0037】

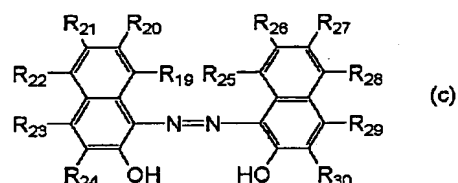
【化7】



(式中 $R_9 \sim R_{18}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【0038】

【化8】

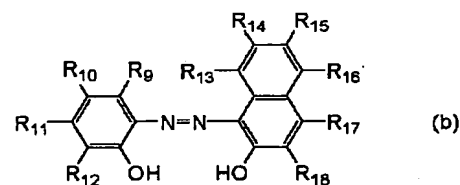


(式中 $R_{19} \sim R_{30}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基またはアルキル基を表す。)

【0039】(4) 前記モノアゾ化合物が下記一般式 (b) で表されることを特徴とする (1) または (2) のトナー。

【0040】

【化9】



(式中 $R_9 \sim R_{18}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_{13} \sim R_{18}$ のうち少なくとも一つがアルキル基である。)

【0041】(5) 前記モノアゾ化合物が炭素数4~12のアルキル基を置換基として有することを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかのトナー。

【0042】(6) 前記モノアゾ化合物が炭素数6~1

0のアルキル基を置換基として有することを特徴とする (5) のトナー。

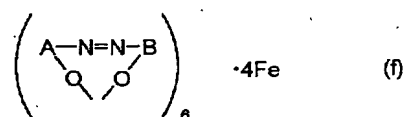
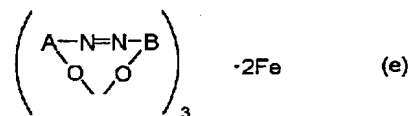
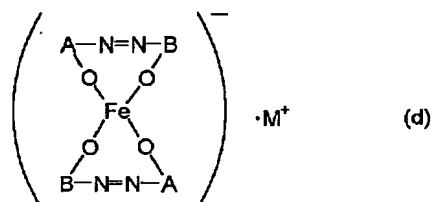
【0043】(7) 前記モノアゾ化合物が炭素数4~12の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする (5) のトナー。

【0044】(8) 前記モノアゾ化合物が炭素数6~10の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする (5) のトナー。

【0045】(9) 前記アゾ鉄化合物は下記一般式 (d)、(e) または (f) で表されることを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかのトナー。

【0046】

【化10】



(式 (d)、(e)、(f) 中 A、B はそれぞれ独立して σ -フェニレンまたは 1, 2-ナフチレンを表し、少なくとも A または B のいずれかに 1 個以上のアルキル基またはカルバモイル基を有する。また、A、B はそれぞれハロゲン原子を置換基としてさらに有していてもよい。M はカチオンであり、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンを表す。)

【0047】(10) 前記アゾ鉄化合物が前記結着樹脂 100 質量部に対し 0.1~10 質量部含有されていることを特徴とする (1) ~ (9) のいずれかのトナー。

【0048】(11) 該トナー中のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、数平均分子量 (M_n) が 1,000 乃至 40,000 であり、重量平均分子量 (M_w) が 10,000 乃至 100,000 であることを特徴とする (1) ~ (10) のいずれかのトナー。

【0049】(12) 該トナー中のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、分子量 4,000 乃至 30,000 の領域に少なく

とも一つのメインピークを有することを特徴とする

(1) ~ (11) のいずれかのトナー。

【0050】(13) 該トナー中のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域及び分子量50,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする (1) ~ (12) のいずれかのトナー。

【0051】(14) 該分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域及び分子量800,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする (13) のトナー。

【0052】(15) 該分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域、分子量50,000乃至800,000の領域及び分子量800,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする (13) のトナー。

【0053】(16) 該分子量分布において、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5乃至40%の割合であることを特徴とする (1) ~ (15) のいずれかのトナー。

【0054】(17) 該トナーの結着樹脂成分は、THF不溶分を0.1乃至60質量%含有することを特徴とする (1) ~ (16) のいずれかのトナー。

【0055】(18) 該トナーのTHF可溶成分の酸価が0.1乃至50mg KOH/gであることを特徴とする (1) ~ (17) のいずれかのトナー。

【0056】(19) 前記着色剤は磁性酸化鉄であり、結着樹脂100質量部に対して20~200質量部含有されていることを特徴とする (1) ~ (18) のいずれかのトナー。

【0057】(20) 記磁性酸化鉄は、磁性酸化鉄を基準として異種元素を0.05~10質量%の割合で含有することを特徴とする (19) のトナー。

【0058】(21) 前記異種元素がマグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウから選択される元素であることを特徴とする (20) のトナー。

【0059】(22) 重量平均径が2.5~10 μ mであることを特徴とする (1) ~ (21) のいずれかのトナー。

【0060】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0061】本発明者らは、鋭意検討の結果、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物を荷電制御剤とし

てトナーに用い、且つ結着樹脂が少なくとも酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物を含有するか、酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂を含有するか、及びアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有することにより、長期に亘るトナーの帯電安定性やトナー混合時の帯電均一性を維持しつつ、高温高湿、低温低湿環境下においても良好な帯電性を示し、ライン画像への過剰なトナーの載りを抑制し消費量の少ないトナーが得られることを見いだした。

【0062】本発明で用いられるアゾ鉄化合物はトナー中での分散性が良好であり、トナーの帯電量分布を均一とすることができ、安定した帯電の立ち上がりや良好な現像性をトナーに付与することができる。また、本発明のトナーは結着樹脂成分が特定の酸価のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物を有するか、特定の酸価のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットをグリシジル基とともにビニル樹脂に有するか、アクリル酸またはメタクリル酸ユニットをとグリシジル基とが反応したビニル樹脂を有することにより、トナーとしての帯電特性及び粉体特性を損なうことなく、更に良好な定着性能が達成される。また、上記モノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物は少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基を有しているため、トナーの結着樹脂と馴染みやすく十分な分散状態を得ることができる。このため、トナーを耐久的に使用した場合に生じるモノアゾ化合物のトナー中における分散不良に起因する耐久後半での現像性の低下を引き起こすことがなく、長期にわたって良好な現像性をトナーにもたらしすることができる。また、アクリル酸・メタクリル酸の酸基とグリシジル基のエポキシ基及びアゾ鉄化合物の相互作用によりトリボを適度な状態に維持することができ、トナー担持体上での穂立ちをコントロールすることでドラム上へのトナーの飛びすぎを抑制する。この効果により飛び散りなどの画質向上もあるが最も消費量の減少に効果をもたらしている。

【0063】また、本発明のアゾ鉄化合物は、結晶性であることが、トナーの長期の耐久使用時の現像性の低下を抑えられるという点において好ましい。アゾ鉄化合物が結晶性であることによって比較的硬くなり、長期の使用による劣化を抑えられる。また、硬いことによりトナー表面の摩擦帯電性も向上し、より高い現像性をトナーにもたらしすることができる。従来、結晶性のアゾ鉄化合物をトナーに用いると、硬いために感光体を傷つけたりトナー粒子から脱落しやすい等の問題点があったが、本

発明のアゾ鉄化合物はアルキル基を有していることが好ましくトナー中で十分な分散性が得られ、アゾ鉄化合物のトナーからの脱落を抑制し、且つ、耐久使用時にトナー表面でのアゾ鉄化合物の露出度が増加することを抑えられるので、感光体に傷をつけることもない。更に本発明のトナーはTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布が特定の分子量分布を有する、またはトナー中の結着樹脂中に特定のTHF不溶分を含有する特徴も併せ持ちトナーの製造工程において特定された分子量分布を有するTHF可溶分及びTHF不溶分が相互分散する。その結着樹脂が有する粘度は、結晶性のアゾ鉄化合物とトナー中の他の成分の分散性と保持性を高めるのに適度であり、トナー中での結晶性のアゾ鉄化合物の分散性を長期に渡って維持することができる。

【0064】アゾ鉄化合物が結晶性であることは、アゾ鉄化合物のX線回折スペクトルを分析することによって確認できる。X線回折スペクトルが結晶性であることを示すというのは、X線回折パターンが図1のように顕著な回折ピークを示すことを意味する。具体的には、 $2\theta = 10^\circ$ 乃至 20° (θ はブラッグ角) の範囲におけるアゾ鉄化合物のX線回折スペクトルについて多重ピーク分離法により算出した全体の強度の総計に対する結晶部分の強度の総計の比率(結晶化度)が60%を超える結晶性を有するものを「結晶性である」、と本発明においては定義する。

【0065】本発明のアゾ鉄化合物が本発明で定義する結晶性のものであるかどうかの確認は、例えば次の条件で測定することができる。

【0066】アゾ鉄化合物を、例えば株式会社マックスアイエンス社製のX線回折装置 MXP³システムにより、CuK α 線によるX線回折スペクトルを測定する。そのX線回折スペクトルを $2\theta = 10^\circ$ 乃至 20° の範囲(θ はブラッグ角)でスムージング処理したスペクトルを更に全体のスペクトルと結晶部分のスペクトルに分離する。その分離したチャートの各スペクトルについて $2\theta = 10^\circ$ 乃至 20° の範囲(θ はブラッグ角)で結晶化度測定法により全体の強度の総計、及び結晶部分の強度の総計を求め、以下の式により結晶化度を算出する。特に結晶化度が高く、ピーク数が多いものについては、 2θ の範囲を 5° 毎に細分化し、個々の範囲で結晶化度を求めた後に各範囲の平均値として求めればよい。

【0067】結晶化度(%) = (結晶部分の強度の総計 / 全体の強度の総計) $\times 100$

【0068】結晶性の効果は、結晶化度が大きいほど高く、より良い耐久性を得るためには、結晶化度が70%以上であることが好ましく、さらには80%以上が好ましい。

【0069】本発明におけるアゾ鉄化合物を生成し得る上記モノアゾ化合物は、上記式(a)、(b)、(c)で示される化合物であることが、帯電の立ち上がりや、

画像濃度、カブリ、画質など現像性の安定を図るために好ましい。

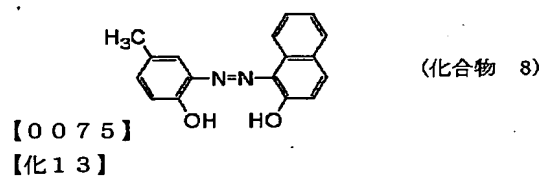
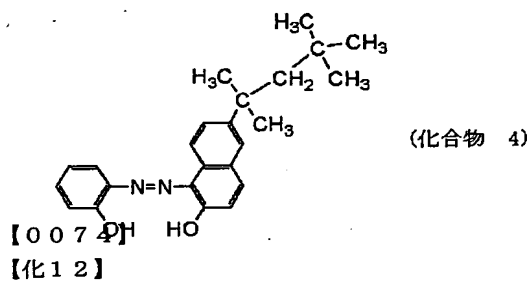
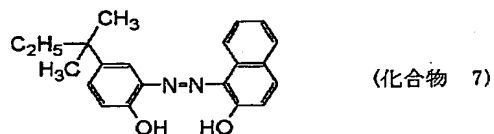
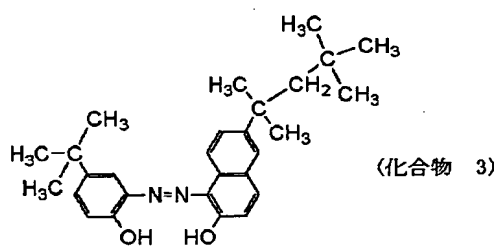
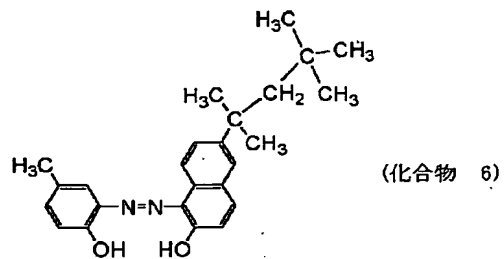
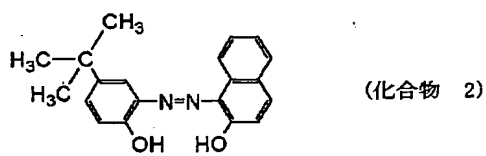
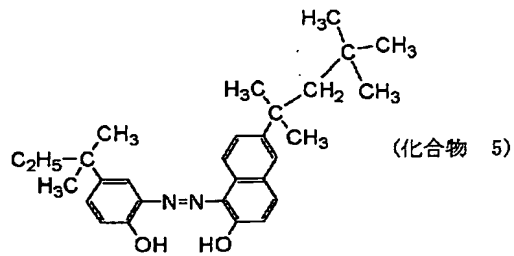
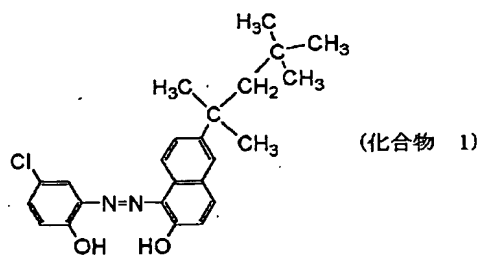
【0070】また、上記各モノアゾ化合物は、その分子中に少なくとも1つのアルキル基を置換基として有するものが好ましく、そのアルキル基の位置は特に限定されないが、上記式(b)において $R_{13} \sim R_{18}$ の位置にアルキル基を有することが、安定した帯電性をトナーに付与するという点から特に好ましい。

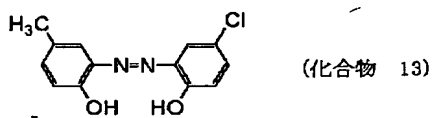
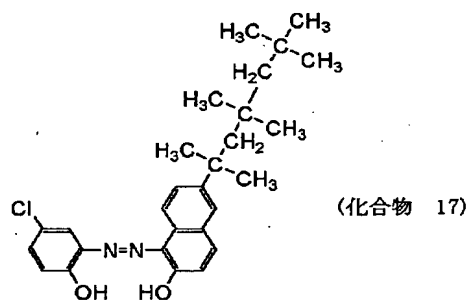
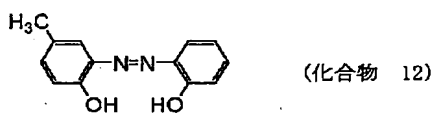
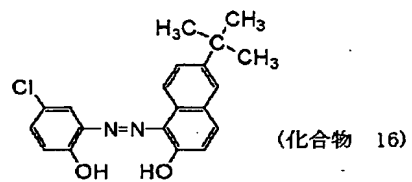
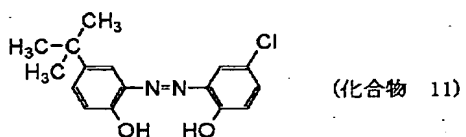
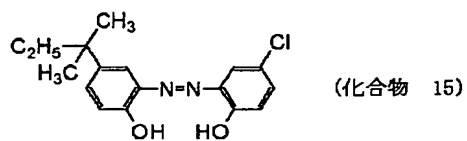
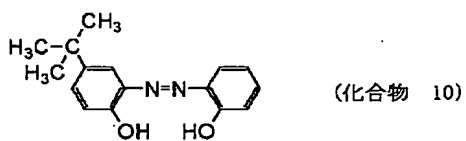
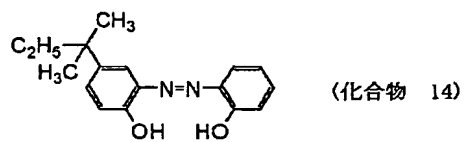
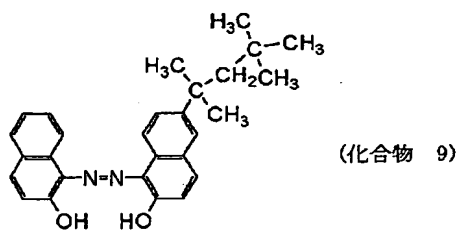
【0071】上記モノアゾ化合物のうち、中でも炭素数4~12、好ましくは6~10のアルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物が、高い帯電量を得、高画像濃度、忠実な潜像再現を得るために好ましい。炭素数4~12、好ましくは6~10のアルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物は、アルキル基の作用によりトナー中の結着樹脂との相溶性がより向上し、トナーの帯電性が安定する。より好ましくは炭素数4~12の3級アルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物であり、更に好ましくは炭素数6~10の3級アルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物であって、帯電保持能力が高まり、経時による変化がより小さくなり、また、トナー中でのより均一な分散が可能となり、トナーの帯電性がより均一なものとなる。また、アルキル基と共に、ハロゲン原子を置換基として一つ以上有していることも、化合物内の帯電分布を安定化させるという点において好ましい。

【0072】以下に、本発明で好ましく用いられるモノアゾ化合物の具体例を挙げる。

【0073】

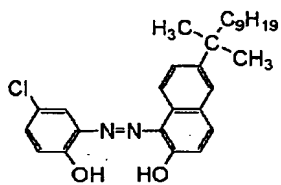
【化11】



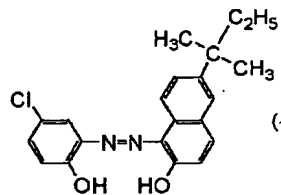


【0076】
【化14】

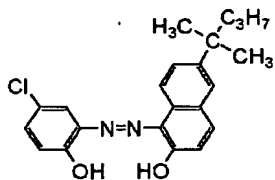
【0077】
【化15】



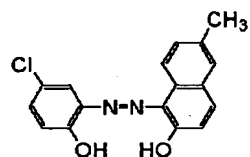
(化合物 18)



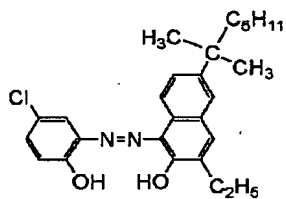
(化合物 22)



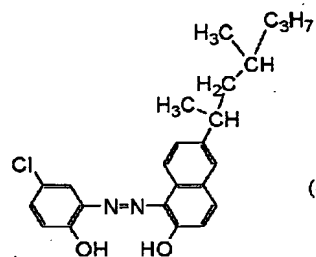
(化合物 19)



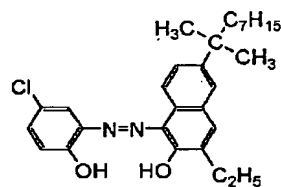
(化合物 23)



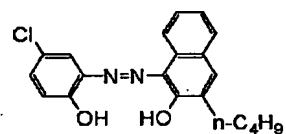
(化合物 20)



(化合物 24)



(化合物 21)



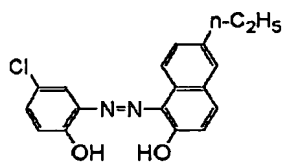
(化合物 25)

【0078】

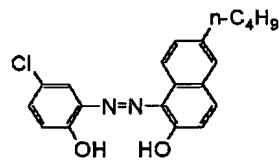
【化16】

【0079】

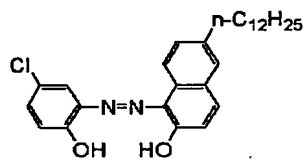
【化17】



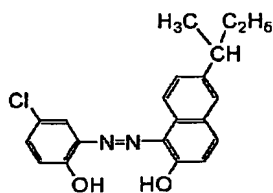
(化合物 26)



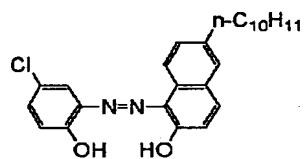
(化合物 31)



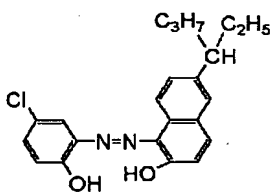
(化合物 27)



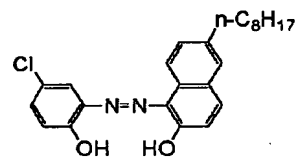
(化合物 32)



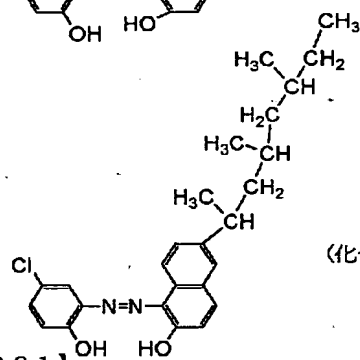
(化合物 28)



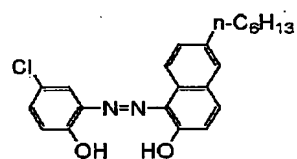
(化合物 33)



(化合物 29)



(化合物 34)



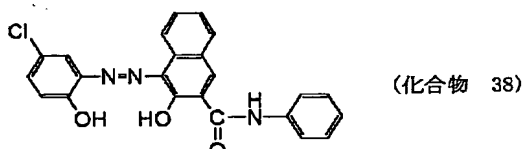
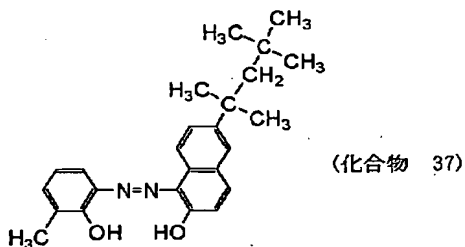
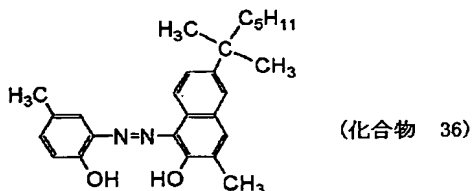
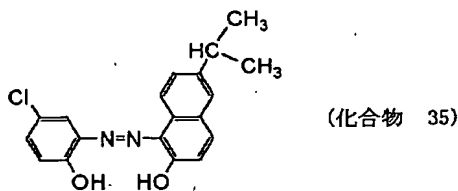
(化合物 30)

【0080】

【化18】

【 0 0 8 1 】

【化 1 9】



【0082】本発明におけるアゾ鉄化合物のトナーへの好ましい添加量としては、結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.5～5質量部の範囲で用いられる。

【0083】また、本発明の化合物は従来技術の説明において述べたものを始めとして、従来よりトナーに一般に用いられる公知の荷電制御剤と組み合わせて使用してもよい。例えば、他の有機金属錯体、金属塩、キレート化合物などがあり、具体的にはアセチルアセトン金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体、ポリオール金属錯体などが挙げられる。その他、カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、エステル類などのカルボン酸誘導体や芳香族系化合物の縮合体などもあげられる。またビスフェノール類、カリックスアレーンなどのフェノール誘導体なども用いられる。

【0084】荷電制御剤をトナーに含有させる方法として、トナー内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの荷電制御剤の使用量は結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に決定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～

10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

【0085】本発明で用いられるアゾ鉄化合物は、鉄とモノアゾ化合物の反応生成物であって、上記モノアゾ化合物が鉄原子に配位したアゾ鉄化合物である。このアゾ鉄化合物は鉄錯体、鉄錯塩、あるいはこれらの混合物であり、好ましくは上記一般式(d)、(e)、(f)等で表せるアゾ鉄化合物から選ばれるアゾ鉄化合物あるいはこれらの混合物である。本発明においては、モノアゾ化合物と鉄が反応していることによって、他の金属を用いた場合と比べて熱的、経時的により安定した化合物となり、トナーに良好な帯電性能を付与することができアルキル基を有することが好ましい。

【0086】本発明で用いられるアゾ鉄化合物は、鉄原子と結合可能なモノアゾ化合物を、水および/または有機溶媒中(好ましくは有機溶媒中)で鉄化剤と反応させることにより得ることができる。

【0087】一般に、有機溶媒中で得られた反応生成物は、濾過後水洗するか、適当量の水に分散させ析出物を濾取して水洗し、乾燥させることにより取り出すことができる。このような鉄化反応に用いる有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル(モノグライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグライム)、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系、エーテル系、及びグリコール系有機溶媒; N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスホキシド等の非プロトン性極性溶媒などの水に可溶な有機溶媒を挙げることができる。上記有機溶媒として好ましいものは、イソプロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ)、エチレングリコールであり、結晶性のアゾ鉄化合物を合成するという点において好ましい。また、他の溶媒中で得られたアゾ鉄化合物を、上記有機溶媒中で再結晶させることも好ましい。

【0088】この有機溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、配位子として用いられる上記モノアゾ化合物に対して質量比で2～5倍量である。

【0089】また、上記鉄化剤として好適なものの例としては、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄等が挙げられる。鉄化剤は、一般に、配位子となるモノアゾ化合物1モルに対して、鉄原子当量で1/3～2当量、好ま

しくは1/2~2/3当量が用いられる。

【0090】本発明のトナーは特定の分子量分布を有しているために適度な硬さを有するので、硬く、滑り性に富んでいる。本発明のアゾ鉄化合物は高い帯電性能を有するが故に付着性も高く、感光体へのトナー融着を誘発する場合があるが、本発明のトナーは滑り性に富んでいるので、高温高湿環境下のようなトナーの付着性が高くなるような場合においても、長期の使用にわたって感光体へのトナー付着を引き起こすことがない。

【0091】また、本発明においては、トナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、数平均分子量が好ましくは1,000乃至40,000、更に好ましくは2,000乃至20,000、特に好ましくは3,000乃至15,000であることが良く、重量平均分子量が好ましくは10,000乃至100,000、更に好ましくは20,000乃至50,000、特に好ましくは30,000乃至100,000であることが良い。

【0092】本発明のトナーのTHF可溶分のGPCのクロマトグラムにおいて、上記の平均分子量を示す場合、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性のバランスをとることができる。

【0093】該分子量分布で各平均分子量が上記範囲内であることにより、良好な定着性と耐ブロッキング性を達成することができる。数平均分子量が1,000未満の場合又は重量平均分子量が10,000未満の場合には、耐ブロッキング性が悪化し、数平均分子量が40,000を超える場合又は重量平均分子量が100,000を超える場合には、十分な定着性の向上を得ることが難しくなる。

【0094】本発明においては、トナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、好ましくは分子量4,000乃至30,000の領域にメインピークを持つのが良く、さらに好ましくは分子量5,000乃至20,000の領域にメインピークを持つのが良い。これにより、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性をいずれも向上させることができる。メインピークが分子量4,000未満の場合には、耐ブロッキング性が悪化傾向にあり、分子量30,000を超える場合には、良好な定着性が減少傾向にある。

【0095】また、本発明のトナー中のTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000に少なくとも一つのピークを持ち、分子量50,000乃至100,000に少なくとも1つ以上のピークを持つことが好ましく、更に好ましくは、分子量80,000乃至100,000である。更には分子量50,000乃至80,000及び分子量80,000乃至100,000のそれぞれに少なくとも一つのピークを有することが好ましい。

【0096】本発明のトナーのTHF可溶分のGPCクロマトグラムにおいて、上記のピークプロファイルを示す場合、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性をいずれも向上させることができる。

【0097】分子量4,000乃至30,000に少なくとも一つのピークを持つことにより、良好な定着性及び耐ブロッキング性を達成することができ、好ましくは分子量5,000乃至20,000である。ピークが分子量4,000乃至30,000の領域には存在せず、分子量4,000未満の領域に存在する場合には、耐ブロッキング性が悪化傾向にあり、分子量30,000を超える領域に存在する場合には、良好な定着性を得るのが難しくなる。分子量50,000乃至100,000に少なくとも一つ以上ピークを持つ場合、良好な耐オフセットが達成される。

【0098】さらに、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5乃至40%の割合であることが好ましい。ピーク面積が5%未満の場合、トランスペアレンシー（トラペン）からトナーが剥離しやすく、一方40%を超える場合には、優れた定着性の向上を達成することが困難になりやすい。

【0099】尚、本発明において、全体のピーク面積とは、分子量800以上の領域のピーク面積をいう。

【0100】分子量4,000乃至30,000の領域にあるピークが最大のピーク（メインピーク）であることは定着性向上の観点から好ましい。

【0101】分子量800,000乃至100,000,000の領域にあるサブピークは、結着樹脂の架橋反応により生成した成分であり、耐オフセット性に対して十分な効果を得ることができ、更に分子量100,000乃至800,000未満の領域にピークを有する場合には、熔融粘度差の大きい分子量4,000乃至30,000の成分と分子量800,000乃至100,000,000の成分やTHF不溶分のトナー中における分散性を良好にして現像性が良好になり、各定着特性を効果的に発揮する。

【0102】本発明のトナーの樹脂成分は、0.1乃至60質量%でTHF不溶分を含んでいてもよく、耐オフセット性が向上する。

【0103】トナーの樹脂成分中のTHF不溶分は、5乃至60質量%含有するとき、定着ローラなどの加熱部材からの良好な離型性を発現する。特に熱ロール定着器搭載マシンに適用された場合、定着ローラ及び加圧ローラなどの加熱部材へのトナーのオフセット量が激減し、事実上汚れが発生しないため、そのクリーニング部材であるウェブを取り付ける必要が無くなり、クリーニング部材レス定着器を実現できる。このような利点から、熱ロール方式以外のフィルムを介した定着方式でありウェブを持たないサーフ定着方式にも好適に使用される。また、定着ローラからの定着画像の離型性が良く、先端部

に画像がきても定着分離不良によるジャムなどの発生を防止できる。万一、定着部においてジャムが発生し、トナーが定着ローラあるいは定着フィルムに付着した場合でも、被定着シートを1枚通過させるだけで、この付着トナーの大部分を排出することができ、裏汚れを最小限にとどめることができる。

【0104】トナーの樹脂成分中のTHF不溶分を5乃至60質量%で含有すると、定着性と耐オフセット性をバランスよく向上させることができ、好ましくは7乃至55質量%、より好ましくは9乃至50質量%、更に好ましくは10乃至45質量%であることが良く、定着ローラなどの加熱部材からの良好な離型性を発現する。特に高速機に適用された場合、定着ローラなどの加熱部材などへのトナーのオフセット量が低減し、そのクリーニング部材であるウェブなどの消費量の低減や長寿命化などに効果がある。逆に朝一などでのクリーニング部材からのトナーの再転写による裏汚れに対しても効果がある。さらに、定着ローラからの定着画像の離型性が良く、先端部に画像がきても定着分離不良によるジャムなどの発生を防止できる。万一、定着部においてジャムが発生し、トナーが定着ローラに付着しクリーニング部材に多量に回収されたとしても、紙への再転写が少なく裏汚れを最小限にすることができる。

【0105】THF不溶分が5質量%未満の場合は、上記優れた効果の発現が減少し始めてしまい、60質量%を超える場合には、定着性が悪化するだけでなく、トナー中において帯電性が不均一になり易い。

【0106】また、本発明のトナーは定着加圧ローラのトナーによる汚染が軽減する効果を持つ。そのメカニズムは、THF不溶分とGPC特性より生まれる微妙な粘度バランスにある結着樹脂中にアゾ鉄化合物が良好な分散状態を形成することでワックスのトナー表面への露出が増加し定着ローラや加圧ローラからの離型性があるためと考えられる。

【0107】本発明のトナーのガラス転移温度 (T_g) は50~70℃が好ましい。 T_g が50℃未満の場合、耐ブロッキング性が悪化し、70℃を超える場合は定着性が低下する。

【0108】本発明において、トナー及び結着樹脂のTHFを溶媒としたGPCによる分子量分布は次の条件で測定される。

【0109】<GPCによる分子量分布の測定>40℃のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出

した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いる。なお、カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (H_{XL})、G2000H (H_{XL})、G3000H (H_{XL})、G4000H (H_{XL})、G5000H (H_{XL})、G6000H (H_{XL})、G7000H (H_{XL})、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0110】試料は以下の様にして作製する。

【0111】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ (試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。その時THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター (ポアサイズ0.2~0.5 μ m、例えばマイシヨリディスクH-25-2 (東ソー社製) など) が使用できる。) を通過させたものをGPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が、0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0112】本発明において、トナー中の樹脂成分のTHF不溶分及び原料結着樹脂のTHF不溶分は以下の様にして測定される。

【0113】<THF不溶分の測定>結着樹脂及びトナー0.5~1.0gを秤量し ($W1$ g)、円筒濾紙 (例えば東洋濾紙社製No. 86R) を入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて10時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分溶液をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する ($W2$ g)。トナー中の燃焼残灰分の重さを求める ($W3$ g)。

【0114】燃焼残灰分は以下の手順で求められる。予め精秤した30mlの磁性るつばに約2.0gの試料を入れ精秤し、試料の質量 (W_a) gを精秤する。るつばを電気炉に入れ約900℃で3時間加熱し、電気炉中で放冷し、常温下でデシケーター中に一時間以上放冷させた後、るつば質量を精秤する。ここから燃焼残灰分 (W_b) gを求める。

【0115】

$(W_b/W_a) \times 100 = \text{燃焼残灰分含有率 (質量\%)}$

【0116】この含有率から試料中の燃焼残灰分の重さが求められる。THF不溶分は下記式から求められる。

【0117】

【数1】

$$\text{THF不溶分} = \frac{(W1 - (W3 + W2))}{W1 - W3} \times 100 (\%)$$

【0118】結着樹脂の場合、THF不溶分を下式から求めても良い。

【0119】
【数2】

$$\text{THF不溶分} = \frac{(W1 - W2)}{W1} \times 100 (\text{質量}\%)$$

【0120】本発明において、トナーのTHF可溶成分及び結着樹脂の酸価（JIS酸価）は、以下の方法により求める。

【0121】＜酸価の測定＞基本操作はJIS K-0070に準ずる。

1) 試料は予め可溶成分以外の添加物を除去して使用するか、トナー及び結着樹脂中の可溶成分の含有量（着色剤、結着樹脂中の不溶分など）を予め求めておく。試料の粉砕品0.5～2.0（g）を精秤し、トナー又は結着樹脂の可溶成分の重さをW（g）とする。

2) 300（ml）のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール（4／1）の混合液150（ml）を加え溶解する。

3) 0.1mol/lのKOHのエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する（例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400（workstation）とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる）。

4) この時のKOH溶液の使用量をS（ml）とし、同時にブランクを測定し、この時のKOH溶液の使用量をB（ml）とする。

5) 次式により酸価を計算する。fはKOHのファクターである。

$$\text{【0122】酸価 (mg KOH/g)} = \{(S - B) \times f \times 5.61\} / W$$

【0123】本発明のトナーのガラス転移温度の測定方法を以下に示す。

【0124】＜トナーのガラス転移温度の測定＞トナーのガラス転移温度（T_g）は、示差走査熱量計（DSC測定装置）、DEC-7（パーキンエルマー社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0125】測定試料は5～20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0126】これをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0127】この昇温過程で、温度40～100℃の範囲において比熱変化が得られる。

【0128】このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、本発明におけるトナーのガラス転移温度T_gとする。

【0129】本発明において、トナーは、結着樹脂が少なくとも酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物を含有するか、酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂を含有するか、及びアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有する。

【0130】このようなアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するモノマーは単独あるいは混合して、ビニル系モノマーと公知の重合方法により共重合させることにより、該アクリル酸またはメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂を得ることができる。

【0131】本発明のトナーは、結着樹脂が少なくとも酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物を含有するか、酸価が1mg KOH/gを超え100mg KOH/g未満のアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基を有するビニル樹脂を含有するか、及びアクリル酸またはメタクリル酸ユニットとグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーと、少なくとも一つのアルキル基、カルバモイル基から選ばれる置換基と、鉄と結合可能な2個の水酸基とを有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物を荷電制御剤を含有し両者が適度な分散状態を保持していることにより、適度で均一な摩擦帯電を得ることができ、且つ過剰な帯電を抑制するという優れた特性を有することを見出した。

【0132】アクリル酸またはメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の酸価は1乃至100mg KOH/gを特徴とする。1mg KOH/g未満の場合、カルボキシル基とグリシジル基との架橋反応部位が少なくなるため、架橋構造が少なく、良好な耐オフセット性が達成されにくくなる。100mg KOH/gを超える場合には、トナー粒子中の結着樹脂の負帯電性が過剰になり、画像濃度が低下し、カブリが増加する。均一且つ適度なトナーの帯電のバランスがとられていることで、トナー担持体上におけるブロッチ発生や過剰帯電による凝集現象の加速を抑えトナー流動性、搬送性、クリーニング性の向上

も付加され現像プロセスの円滑な構成が可能となる。

【0133】アクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂のガラス転移温度 (T_g) は $40 \sim 70^\circ\text{C}$ が好ましい。 T_g が 40°C 未満の場合、トナーの耐ブロッキング性が悪化し、 70°C を超える場合はトナーの定着性が悪化する。

【0134】アクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂において、数平均分子量は、良好な定着性を達成するため、 $1,000$ 乃至 $40,000$ が好ましく、重量平均分子量は、良好な耐オフセット性及耐ブロッキング性を達成するため、 $10,000$ 乃至 $1,000,000$ が好ましい。

【0135】アクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂において、低分子量成分のピーク分子量は、良好な定着性を達成するため、 $4,000$ 乃至 $30,000$ が好ましく、高分子量成分のピーク分子量は良好な耐オフセット性及び耐ブロッキング性を達成するため、 $50,000$ 乃至 $1,000,000$ が好ましい。低分子量成分及び高分子量成分共に上記分子量分布の範囲を満たす場合に、低温定着性と耐オフセット性の両方を更に高度に達成できる。

【0136】更に、トナー構成成分の分散を向上させるために、該ビニル樹脂は THF 不溶分が 10 質量% 以下であることが好ましく、更には 5 質量% 以下であることが良い。

【0137】高分子量成分共重合体の合成方法として本発明に用いることのできる重合法としては、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0138】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体 (モノマー) を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相 (重合体と単量体からなる油相) と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0139】しかし、添加した乳化剤のため重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合法が好都合である。

【0140】懸濁重合法においては、水系溶媒 100 質量部に対して、モノマー 100 質量部以下 (好ましくは $10 \sim 90$ 質量部) で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、一般

に水系溶媒 100 質量部に対して $0.05 \sim 1$ 質量部で用いられる。重合温度は $50 \sim 95^\circ\text{C}$ が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択される。

【0141】樹脂組成物の調製に使用される高分子量重合体は、本発明の目的を達成する為に以下に例示する様な多官能性重合開始剤単独あるいは単官能性重合開始剤と併用して生成することが好ましい。

【0142】多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、 $1, 1$ -ジ- t -ブチルパーオキシ- $3, 3, 5$ -トリメチルシクロヘキサン、 $1, 3$ -ビス- (t -ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、 $2, 5$ -ジメチル- $2, 5$ - (t -ブチルパーオキシ) ヘキサン、 $2, 5$ -ジメチル- $2, 5$ -ジ- (t -ブチルパーオキシ) ヘキサン、トリス- (t -ブチルパーオキシ) トリアジン、 $1, 1$ -ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキサン、 $2, 2$ -ジ- t -ブチルパーオキシブタン、 $4, 4$ -ジ- t -ブチルパーオキシバレリクアシッド- n -ブチルエステル、ジ- t -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- t -ブチルパーオキシアゼレート、ジ- t -ブチルパーオキシトリメチルアジペート、 $2, 2$ -ビス- ($4, 4$ -ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、 $2, 2$ - t -ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイドの如き 1 分子内に 2 つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤、及びジアリルパーオキシジカーボネート、 t -ブチルパーオキシマレイン酸、 t -ブチルパーオキシアリルカーボネート及び t -ブチルパーオキシイソプロピルマレートの如き 1 分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤から選択される。

【0143】これらの内、より好ましいものは、 $1, 1$ -ジ- t -ブチルパーオキシ- $3, 3, 5$ -トリメチルシクロヘキサン、 $1, 1$ -ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ- t -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- t -ブチルパーオキシアゼレート及び $2, 2$ -ビス- ($4, 4$ -ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、及び t -ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0144】これらの多官能性重合開始剤は、トナー用バインダーとして要求される種々の性能を満足する為には、二官能または単官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に該多官能性重合開始剤の半減期 10 時間を得る為の分解温度よりも低い半減期 10 時間を有する重合開始剤と併用することが好ましい。

【0145】具体的には、ベンゾイルパーオキシド、 $1, 1$ -ジ- (t -ブチルパーオキシ) - $3, 3, 5$ -トリメチルシクロヘキサン、 n -ブチル- $4, 4$ -ジ- (t -ブチルパーオキシ) バレレート、ジ- t -ブチルパーオキシ

ド、 α 、 α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシジイソプロピル）ベンゼン、*t*-ブチルパーオキシクメン、ジ-*t*-ブチルパーオキシドの如き有機過氧化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼンの如きアゾおよびジアゾ化合物が挙げられる。

【0146】これらの重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つ為には、重合工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後には添加するのが好ましい。

【0147】これらの開始剤は、効率の点からモノマー100質量部に対し0.01~10質量部で用いるのが好ましい。

【0148】低分子量成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、低分子量の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくいという問題点がある。その点、溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、アクリル酸またはメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂中の低分子量成分を得るには好ましい。

【0149】溶液重合で用いる溶媒として、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール又はベンゼンが用いられる。スチレンモノマーを使用する場合、キシレン、トルエン又はクメンが好ましい。重合するポリマーによって溶媒は適宜選択される。反応温度としては、使用する溶媒、重合開始剤、重合するポリマーによって異なるが、通常70~230℃で行うのが良い。溶液重合においては、溶媒100質量部に対してモノマー30質量部~400質量部で行うのが好ましい。

【0150】更に、重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体を混合できる。

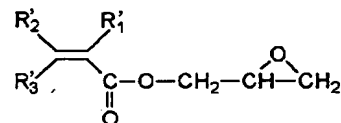
【0151】グリシジル基を有するビニル樹脂を構成するグリシジル基ユニットを有するモノマーとしては、ビニル基とエポキシドを有する化合物であれば良く、例えば、グリシジルアルコールと不飽和カルボン酸のエステル、不飽和グリシジルエーテルなどである。例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸 β -メチルグリシジル、メタクリル酸 β -メチルグリシジル、アリルグリシジルエーテル、アリル β -メチルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0152】特に、下記一般式（3）で表わされるグリシジルモノマーが好ましく用いられる。

【0153】

【化20】

一般式（3）



（式中、 R'_1 、 R'_2 及び R'_3 は、水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシル基及びアルコキシカルボニル基を示す。）

【0154】このようなグリシジル基ユニットを有するモノマーは単独あるいは混合して、ビニル系モノマーと公知の重合方法により共重合させることにより該グリシジル基含有ビニル樹脂を得ることができる。

【0155】グリシジル基を有するビニル樹脂は、重量平均分子量（Mw）が、好ましくは2,000乃至100,000、より好ましくは2,000乃至50,000、更に好ましくは3,000乃至40,000であることが良い。Mwが2,000未満の場合、結着樹脂中の架橋反応において分子量が増大しても混練工程においての分子鎖切断が多く、耐オフセット性への効果が少なくなる場合がある。Mwが100,000を超える場合には、定着性に影響を及ぼすようになる場合がある。グリシジル基を有するビニル樹脂は、エポキシ価が0.05乃至5.0eq/kgのものが好ましい。0.05eq/kg未満の場合、架橋反応が起こりにくく、高分子量成分やTHF不溶分の生成量が少なく、耐オフセット性への効果が減少する。5.0eq/kgを超える場合、架橋反応は起こりやすくなる反面、混練工程においての分子鎖切断が多く、耐オフセット性への効果が減少する。

【0156】更に架橋反応をより効果的に行うために、該ビニル樹脂はTHF不溶分が10質量%以下であることが好ましく、更には5質量%以下であることが良い。

【0157】本発明のグリシジル基を有するビニル樹脂は、アクリル酸またはメタクリル酸ユニットを有するビニル樹脂中のカルボキシル基1当量に対して、グリシジル基が0.01乃至100.0当量、好ましくは0.03乃至10.0当量、更に好ましくは0.05乃至5.0当量の混合比率で用いられることが好ましい。

【0158】グリシジル基が0.01当量未満の場合は、結着樹脂中において、架橋点が少なくなり、耐オフセット性などの架橋反応による効果が発現しにくくなる。また、100当量を超えると、架橋反応は起こりやすくなる反面、現像性への影響が出る場合がある。

【0159】グリシジル基含有ビニル樹脂のエポキシ価は、以下の方法により求める。

【0160】＜エポキシ価の測定＞基本操作はJIS K-7236に準ずる。

（1）試料を0.5~2.0（g）を精秤し、結着樹脂の重さをW（g）とする。

（2）300（ml）のビーカーに試料を入れ、クロロ

ホルム10ml及び酢酸20mlに溶解する。

(3) この溶液に、臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液10mlを加える。

(4) 0.1mol/lの過塩素酸酢酸溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。(例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400(win work station)とABP-410電動ビュレットを用い、の自動滴定が利用できる。)

(5) この時の過塩素酸酢酸溶液の使用量をS(ml)とし、同時にブランクを測定し、この時の過塩素酸酢酸溶液の使用量をB(ml)とする。

(6) 次式によりエポキシ価を計算する。fは過塩素酸酢酸溶液のファクターである。

$$【0161】 \text{エポキシ価 (eq/kg)} = 0.1 \times f \times (S - B) / W$$

【0162】 アクリル酸またはメタクリル酸ユニットおよびグリシジル基を有するビニル樹脂においては、数平均分子量は、良好な定着性を達成するため、1,000乃至40,000が好ましい。また、重量平均分子量は良好な耐オフセット性及び耐ブロッキング性を達成するため、10,000乃至1,000,000が好ましい。これらの分子量を持つ樹脂に対し、前述の如くの酸価とエポキシ価を導入することで目的とする樹脂が得られる。該ビニル樹脂において、トナー構成材料の分散性をよくするためにTHF不溶分が10質量%以下であることが好ましく、更には5質量%以下であることが良い。

【0163】 本発明のトナーは結着樹脂成分となっているアクリル酸及びメタクリル酸ユニットのカルボキシル基とグリシジル基が結着樹脂やトナーの製造工程における混練工程、所謂加熱工程において架橋反応を起こしている。その反応において鉄アゾ化合物は反応活性因子として有効に働いている。この架橋性成分は耐オフセット性の向上と現像性、耐久性に対して有利に働いている。

【0164】 アクリル酸またはメタクリル酸ユニット含有モノマー及びグリシジル基含有モノマーと共重合させるビニルモノマーは以下のものが挙げられる。

【0165】 例えばスチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン及びp-n-ドデシルスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン及びイソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロ

ピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸(2-エチルヘキシル)、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸(2-エチルヘキシル)、アクリル酸ステアシル、アクリル酸(2-クロルエチル)、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸誘導体もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。これらのビニル系モノマーは単独もしくは2つ以上のモノマーを混合して用いられる。

【0166】 これらの中でもスチレン系共重合体及びスチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましく、この場合、少なくともスチレン系共重合体成分又はスチレン-アクリル系共重合体成分を60質量%以上含有することが定着性や混合性の点で好ましい。

【0167】 本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、その他、下記の重合体の使用も可能である。

【0168】 例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テル

ペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。

【0169】以上のようなアクリル酸またはメタクリル酸ユニット含有モノマーは、結着樹脂を構成する全モノマー100質量部に対し0.1~50質量部、好ましくは0.1~30質量部、より好ましくは0.2~15質量部添加すればよい。

【0170】本発明のトナーを磁性一成分トナーに適用する場合には、該トナーに磁性体が含有される。本発明において用いられる磁性体としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が用いられ、その磁性体表面或いは内部に非鉄元素を含有するものが好ましい。

【0171】本発明に用いられる磁性体は、異種元素（鉄、酸素以外の元素）を含有するマグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄及びその混合物が好ましく用いられる。本発明においては、これらの磁性酸化鉄は、トナーに良好な帯電性および磁気特性を付与すると同時に、着色剤としての役割も果たす。

【0172】上記磁性酸化鉄の中でも特に、リチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、イオウ、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バリウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、インジウム、銀、パラジウム、金、白金、タングステン、モリブデン、ニオブ、オスミウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも一つ以上の元素を含有する磁性酸化鉄であることが好ましい。特にリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、イオウ、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛及びガリウムが好ましい。最も好ましくは、異種元素としてマグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン及びイオウからなるグループから選択される元素を含む磁性酸化鉄である。これらの元素は酸化鉄結晶格子の中に取り込まれても良いし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれていても良いし、表面に酸化物あるいは水酸化物として存在しても良い。また、酸化物として含有されているのが好ましい形態である。

【0173】これらの元素は、磁性体生成時の鉄塩水溶液中に各々の元素の塩を混在させ、pH調整することにより粒子中に取り込むことが出来る。また、磁性体粒子生成後に、磁性体粒子を含むスラリー状の液のpH調

整、あるいは各々の元素の塩を添加しpH調整することにより粒子表面に析出させることが出来る。

【0174】これらの元素を有する磁性体は、結着樹脂に対し馴染みが良く、非常に分散性が良い。更に、この分散性の良さが、本発明で用いられるアゾ鉄化合物の分散性を向上することができ、本発明のアゾ鉄化合物の効果を十分に発揮することが出来る。磁性体が分散メディアとして働き、アゾ鉄化合物の分散を磁性体の分散性の良さが援助し、アゾ鉄化合物の分散性を向上させる。また、これらの磁性体は水分子を吸着し、アゾ鉄化合物が、水分子による帯電に強調を発揮しやすくする効果を持っている。

【0175】また、これらの磁性体は、粒度分布が揃い、その結着樹脂中への分散性とあいまって、トナーの帯電性を安定化することが出来る。また近年は、トナー粒径の小径化が進んできており、重量平均粒径が2.5~10 μ mのような場合でも、帯電均一性が促進され、トナーの凝集性も軽減され、画像濃度の向上、カブリの改善等現像性が向上する。特に、重量平均粒径が2.5~6.0 μ mのトナーにおいてはその効果は顕著であり、極めて高精細な画像が得られる。重量平均粒径は2.5 μ m以上である方が十分な画像濃度が得られて好ましい。一方で、トナーの小径化が進むとアゾ鉄化合物の遊離も生じやすくなるが、本発明のトナーは帯電均一性に優れているので多少のアゾ鉄化合物が存在してもスリーブ汚染の影響を受けにくくなる。磁性トナーは、重量平均粒径が好ましくは2.5~10 μ m（より好ましくは、2.5~6.0 μ m）が良い。非磁性トナーの場合でも、重量平均粒径は2.5~10 μ m（より好ましくは2.5~6.0 μ m）が良い。

【0176】トナーの重量平均粒径及び粒度分布の測定はコールターカウンター法を用いて行うことができるが、例えばコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いることが可能である。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えばISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、2.00 μ m以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径（D4）を算出する。

【0177】チャンネルとしては、2.00~2.52 μ m未満；2.52~3.17 μ m未満；3.17~4.00 μ m未満；4.00~5.04 μ m未満；5.04~6.35 μ m未満；6.35~8.00 μ m未

満; 8.00~10.08 μm 未満; 10.08~12.70 μm 未満; 12.70~16.00 μm 未満; 16.00~20.20 μm 未満; 20.20~25.40 μm 未満; 25.40~32.00 μm 未満; 32.00~40.30 μm 未満の13チャンネルを用いる。

【0178】本発明における磁性酸化鉄に含有される異種元素の含有率は、磁性酸化鉄を基準として0.05~10質量%であることが好ましい。更に好ましくは0.1~7質量%であり、特に好ましくは0.2~5質量%、更には0.3~4質量%である。異種元素の含有率が上記範囲よりも少なすぎる場合には、これら元素の含有効果が得られなく、良好な分散性、帯電均一性が得られにくくなる。また、異種元素の含有量が上記範囲よりも多すぎる場合には、電荷の放出が多くなり帯電不足を生じ、画像濃度が低くなったり、カブリが増加することがある。

【0179】また、これら異種元素の含有分布において、磁性体の表面に近い方に多く存在しているものが好ましい。たとえば、酸化鉄の鉄元素の溶解率が20%のときの異種元素の溶解率が、全異種元素の存在量の20~100%であることが好ましい。さらには25~100%がよく、30~100%が特に好ましい。異種元素の表面存在量を多くすることにより、分散効果や電氣的拡散効果を、より向上させることができる。

【0180】これらの磁性体は個数平均粒径が0.05~1.0 μm が好ましく、さらには0.1~0.5 μm のものが好ましい。磁性体はBET比表面積が2~40 m^2/g (より好ましくは、4~20 m^2/g) のものが好ましく用いられる。形状には特に制限はなく、任意の形状のものが用いられる。磁気特性としては、磁場795.8 kA/m下で飽和磁化が10~200 Am^2/kg (より好ましくは、70~100 Am^2/kg)、残留磁化が1~100 Am^2/kg (より好ましくは、2~20 Am^2/kg)、抗磁力が1~30 kA/m (より好ましくは、2~15 kA/m) であるものが好ましく用いられる。これらの磁性体は結着樹脂100質量部に対し、20~200質量部で好ましく用いられる。より好ましくは40~150質量部で用いられる。

【0181】磁性酸化鉄中の元素量は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080 (理学電機工業 (株) 社製) を使用し、JIS K0119 蛍光X線分析通則に従って、蛍光X線分析を行うことにより測定することができる。元素分布については、塩酸又はフッ酸溶解しながらの元素量をプラズマ発光分光 (ICP) により測定定量し、各元素の全溶時の濃度に対する各溶解時の各元素濃度からその溶解率を求めることにより得られる。

【0182】また、磁性酸化鉄の個数平均径は、透過電子顕微鏡により拡大撮影した写真をデジタイザ等で測定することにより求めることが出来る。磁性体の磁気特

性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業社製)を用いて外部磁場795.8 kA/mの下で測定した値である。比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1 (湯浅アイオニクス社製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出する。

【0183】本発明のトナーはワックスを含有してもよい。本発明に用いられるワックスには次のようなものがある。例えばパラフィンワックスおよびその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、マイクロクリスタリンワックスおよびその誘導体、フィッシャートロブシュワックスおよびその誘導体、ポリオレフィンワックスおよびその誘導体、カルナバワックスおよびその誘導体などである。誘導体には酸化物やビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0184】本発明のトナーにおいては、これらのワックス総含有量は、結着樹脂100質量部に対し、0.1~15質量部で用いられ、好ましくは0.5~12質量部で用いるのが効果的である。また、複数のワックスを併用してもよい。

【0185】本発明のトナーは、さらに着色剤を含有する。本発明のトナーに使用できる着色剤としては、上記磁性酸化鉄の他、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。例えば顔料として、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するために必要充分な量が用いられ、結着樹脂100質量部に対し0.1~20質量部、好ましくは0.2~10質量部の添加量が良い。また、同様の目的で、更に染料が用いられる。例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、結着樹脂100質量部に対し0.1~20質量部、好ましくは0.3~10質量部の添加量が良い。

【0186】本発明においては、さらに、シリカ、アルミナ、酸化チタンの如き無機酸化物や、カーボンブラック、フッ化カーボンの如き粒径の細かい粒子の無機微粉体をトナー粒子に外添することが好ましい。

【0187】シリカ、アルミナまたは酸化チタン微粉体は、トナー粒子表面に分散させた時に細かい粒子となる方が流動性付与性が高くなるので好ましい。個数平均粒径としては5~200 nmになるものが良く、さらに好ましくは10~100 nmが良い。BET法で測定した窒素吸着による比表面積では30 m^2/g 以上 (特に60~400 m^2/g) の範囲のものが母体微粉体として好ましく、表面処理された微粉体としては、20 m^2/g 以上 (特に40~300 m^2/g) の範囲のものが好ましい。

【0188】これらの微粉体の適用量は、トナー粒子1

0.0質量部に対して、0.03～5質量部添加した時に適切な表面被覆率になる。

【0189】本発明に用いる無機微粉体の疎水化度としては、メタノールウェットビリティで30%以上の値を示すのが好ましく、更に好ましくは50%以上である。疎水化処理剤としては、含ケイ素表面処理剤であるシラン化合物とシリコンオイルが好ましい。

【0190】例えば、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシランや、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等のシラン化合物を用いることができる。

【0191】本発明のトナーは、キャリアと混合して二成分現像剤として使用しても良い。キャリアの抵抗値は、キャリア表面の凹凸度合い、被覆する樹脂の量を調整して $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ にするのが良い。

【0192】キャリア表面を被覆する樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、シリコン樹脂、フッ素含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂或いは、これらの混合物を用いることができる。

【0193】キャリアコアの磁性材料としては、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、γ-酸化鉄等の酸化物や、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの合金を用いることができる。また、これらの磁性材料に含まれる元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムが挙げられる。

【0194】また、トナーの現像性、耐久性を向上させるために次の無機粉体を添加することも好ましい。マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンなどの金属酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムなどの複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム等の金属塩；カオリンなどの粘土鉱物；アパタイトなどリン酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素などのケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトなどの炭素粉末が挙げられる。中でも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガ、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムな

どが好ましい。

【0195】さらに、次のような滑剤粉末をトナーに添加することもできる。ポリフルオルエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂；フッ化カーボンなどのフッ素化合物が挙げられる。

【0196】本発明のトナーを製造する方法としては、上述したようなトナー構成材料をボールミルその他の混合機により十分混合した後、熱ロールニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて良く混練し、冷却固化後、機械的に粉碎し、粉碎粉を分級することによってトナーを得る方法が好ましい。他には、結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合法トナー製造法；コア材及びシェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法；結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法が挙げられる。さらに必要に応じ所望の添加剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーの如き混合機により十分に混合し、本発明のトナーを製造することができる。

【0197】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押出機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールニーダー（森山製作所社製）；パンパリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられ、分級機としては、クラッシュール、マイクロクラッシュファイアー、スぺディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボブレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられ、粗粒な

どをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、
ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジ
ャイロシフター（徳寿工作所社）；パイブラソニックシ
ステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社
製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロ
シフター（楨野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられ

＜高分子量成分の製造例C-1＞

- ・スチレン
- ・アクリル酸n-ブチル
- ・メタクリル酸
- ・2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル）
プロパン

上記各成分を、4つフラスコ内でキシレン200質量
部を攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換し120℃
に昇温させた後4時間かけて滴下した。更に、キシレン
還流下で重合を完了した。このようにして得られた樹脂
をC-1とする。

【0200】＜高分子量成分の製造例C-2＞製造例C
-1において、スチレン75質量部、アクリル酸n-ブ
チル23質量部、マレイン酸モノブチル2質量部、2,
2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘ
キシル）プロパン0.6質量部に変えた以外は製造例C
-1と同様にして樹脂C-2を得た。

【0201】＜高分子量成分の製造例C-3＞製造例C
-1において、スチレン80質量部、アクリル酸n-ブ
チル19質量部、メタクリル酸1質量部、1, 1-ジ-
tert-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロ
ヘキサン2質量部に変え、フラスコ内の温度を130℃
に変更した以外は製造例C-1と同様にして樹脂C-3
を得た。

【0202】＜高分子量成分の製造例C-4＞製造例C
-1において、スチレン80質量部、アクリル酸n-ブ
チル20質量部、2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチ

＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例A-1＞

- ・高分子量成分樹脂C-1
- ・スチレン
- ・アクリル酸n-ブチル
- ・メタクリル酸
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド

上記材料のうちモノマー及び重合開始剤をキシレン20
0質量部中に4時間かけて滴下した。更に、キシレン還
流下で重合を完了し、C-1の重合溶液を樹脂成分が2
5質量部相当になるように添加し、減圧下で溶媒を蒸留
除去した。このようにして得られた樹脂をA-1とす
る。

【0207】＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含
有ビニル樹脂の製造例A-2＞製造例A-1において、
高分子量成分樹脂C-2を25質量部、スチレン59.
8質量部、アクリル酸n-ブチル15質量部、メタクリ
ル酸0.2質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.

る。

【0198】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的
に説明するが、これは本発明をなんら限定するものでは
ない。また、実施例中「部」は「質量部」を意味する。

【0199】

- 78.5質量部
- 20質量部
- 1.5質量部
- 1.0質量部

ルパーオキシシクロヘキシル）プロパン1質量部に変え
た以外は製造例C-1と同様にして樹脂C-4を得た。

【0203】＜高分子量成分の製造例C-5＞製造例C
-1において、スチレン72質量部、アクリル酸n-ブ
チル18質量部、メタクリル酸10質量部、2, 2-ビス
（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシ
ル）プロパン1質量部に変えた以外は製造例C-1と同
様にして樹脂C-5を得た。

【0204】＜高分子量成分の製造例C-6＞製造例C
-1において、スチレン81.8質量部、アクリル酸n
-ブチル18質量部、マレイン酸モノブチル0.2質量
部、2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシ
シクロヘキシル）プロパン1質量部に変えた以外は製造
例C-1と同様にして樹脂C-6を得た。

【0205】＜高分子量成分の製造例C-7＞製造例C
-1において、スチレン80質量部、アクリル酸n-ブ
チル19質量部、メタクリル酸1質量部、1, 1-ジ-
tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン0.2質量部に変
え、フラスコ内の温度を110℃に変更した以外は製造
例C-1と同様にして樹脂C-7を得た。

【0206】

- 25質量部
- 60.2質量部
- 14質量部
- 0.8質量部
- 2質量部

7質量部に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂
A-2を得た。

【0208】＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含
有ビニル樹脂の製造例A-3＞製造例A-1において、
高分子量成分樹脂C-3を25質量部、スチレン68質
量部、アクリル酸n-ブチル6質量部、メタクリル酸1
質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド6質量部に変え
た以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-3を得た。

【0209】＜アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含
有ビニル樹脂の製造例A-4＞製造例A-1において、
高分子量成分樹脂C-4を25質量部、スチレン61質

量部、アクリル酸n-ブチル14質量部、ジ-tert-ブチルパーオキシド2.4質量部に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-4を得た。

【0210】<アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例A-5>製造例A-1において、高分子量成分樹脂C-5を25質量部、スチレン58質量部、アクリル酸n-ブチル14質量部、メタクリル酸3質量部、ジ-tert-ブチルパーオキシド2.4質量部に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-5を得た。

【0211】<アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例A-6>製造例A-1において、

<グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-1>

- ・スチレン
- ・アクリル酸n-ブチル
- ・メタクリル酸グリシジル
- ・ジ-tert-ブチルパーオキシド

上記各成分を、4つ口フラスコ内でキシレン200質量部を攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換し120℃に昇温させた後4時間かけて滴下した。更に、キシレン還流後下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。このようにして得られた樹脂をB-1とする。

【0214】<グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-2>製造例B-1において、スチレン75.7質量部、アクリル酸n-ブチル20質量部、メタクリル酸グリシジル4.3質量部、ジ-tert-ブチルパーオキシド1質量部に変えた以外は製造例B-1と同様にして樹脂B-2を得た。

【0215】<グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-3>製造例B-1において、スチレン75.7質量部、アクリル酸n-ブチル20質量部、メタクリル酸グリシジル4.3質量部、ジ-tert-ブチルパーオキシド10質量部に変えた以外は製造例B-1と同様にして樹脂B-3を得た。

【0216】<グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-4>製造例B-1において、スチレン60質量部、アクリル酸n-ブチル20質量部、メタクリル酸グリシジ

高分子量成分樹脂C-6を50質量部、スチレン42質量部、アクリル酸n-ブチル8質量部、ジ-tert-ブチルパーオキシド2質量部に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-6を得た。

【0212】<アクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂の製造例A-7>製造例A-1において、高分子量成分樹脂C-7を25質量部、スチレン59質量部、アクリル酸n-ブチル15質量部、メタクリル酸1質量部、ジ-tert-ブチルパーオキシド0.5質量部に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-7を得た。

【0213】

75質量部

18質量部

7質量部

5質量部

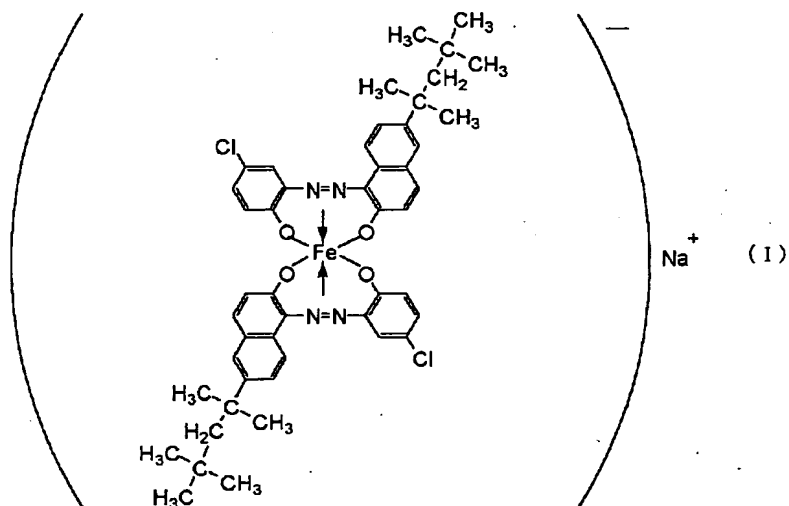
ル20質量部、ジ-tert-ブチルパーオキシド5質量部に変えた以外は製造例B-1と同様にして樹脂B-4を得た。

【0217】<アゾ鉄化合物製造例1>4-クロロ-2-アミノフェノールと6-tert-オクチル-2-ナフトールの一般的なジアゾカップリング反応により合成したモノアゾ化合物を、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に加えて攪拌した。この溶液に炭酸ナトリウムを加えて70℃に昇温させ、硫酸鉄(II)・7水和物を加えて5時間反応させた。その後室温まで放冷させた後、析出した生成物を濾取してイソプロパノール中に加え、70℃で加熱溶解したあと室温まで放冷し、アゾ鉄化合物を結晶化した。この反応液を水に分散させ、ろ過・水洗し、乾燥させて、下記式で表されるアゾ鉄化合物(I)を得た。アゾ鉄化合物(I)の結晶化度は98.0%であった。

【0218】アゾ鉄化合物(I)のX線回折スペクトルを図1に示す。

【0219】

【化21】

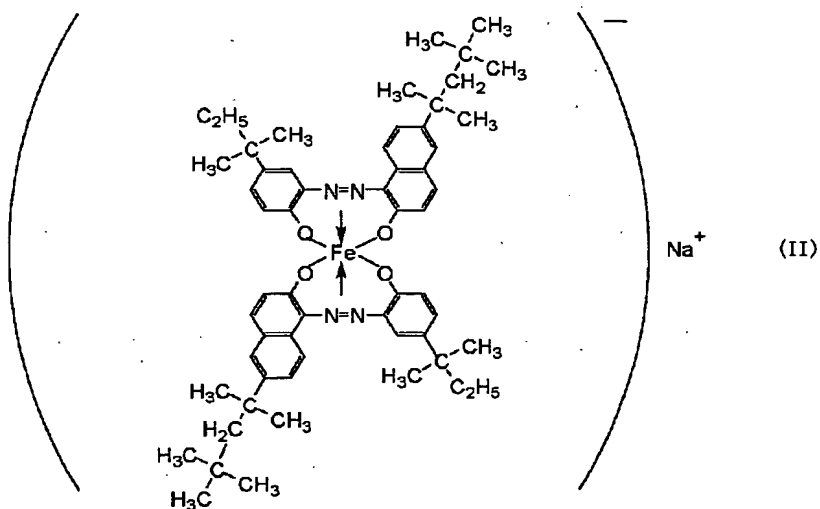


【0220】＜アゾ鉄化合物製造例2＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に4-*t*-ペンチル-2-アミノフェノールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式（I I）で表されるアゾ鉄化合物

物（I I）を得た。アゾ鉄化合物（I I）の結晶化度は97.2%であった。

【0221】

【化22】

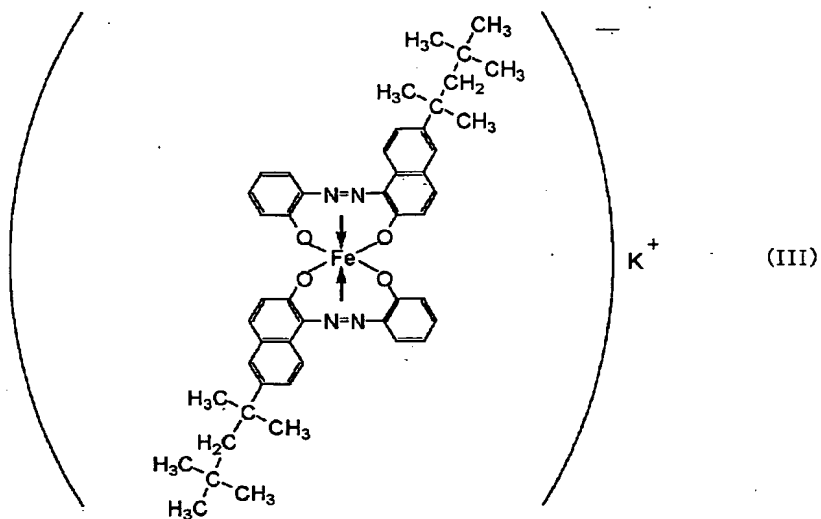


【0222】＜アゾ鉄化合物製造例3＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に2-アミノフェノール、炭酸カリウムを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式（I I I）で表されるアゾ鉄化合物

（I I I）を得た。アゾ鉄化合物（I I I）の結晶化度は96.8%であった。

【0223】

【化23】

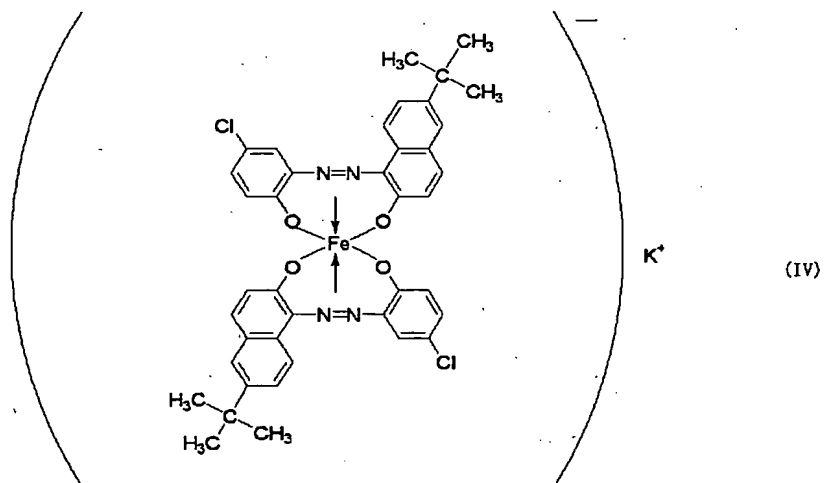


【0224】＜アゾ鉄化合物製造例4＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に6-*t*-ブチル-2-ナフトール、炭酸カリウムを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式（IV）で表されるアゾ

鉄化合物（IV）を得た。アゾ鉄化合物（IV）の結晶化度は95.8%であった。

【0225】

【化24】

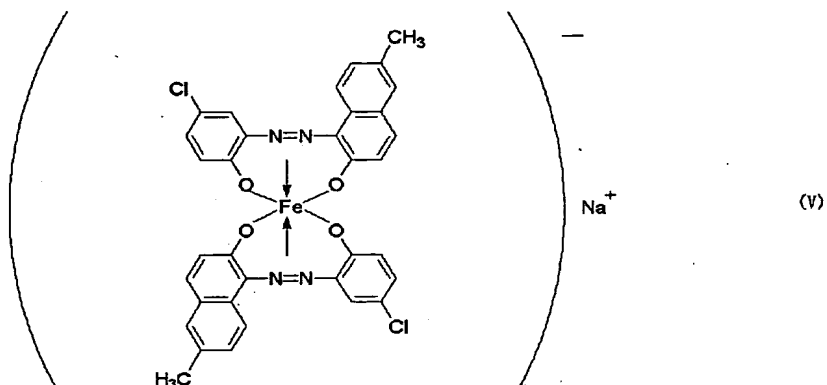


【0226】＜アゾ鉄化合物製造例5＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に6-メチル-2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式（V）で表されるアゾ鉄化合物（V）を得

た。アゾ鉄化合物（V）の結晶化度は83.0%であった。

【0227】

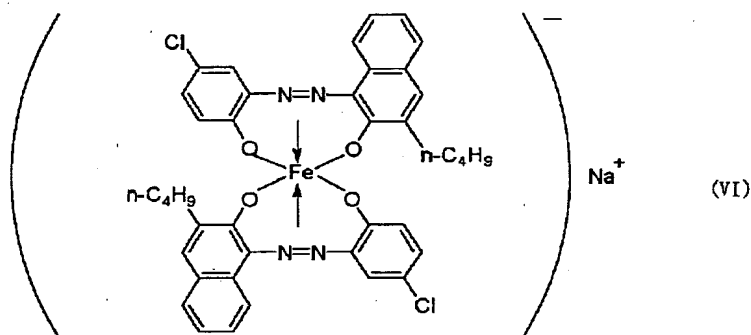
【化25】



【0228】＜アゾ鉄化合物製造例6＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に3-n-ブチル2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(VI)で表されるアゾ鉄化合物(VI)を得た。

アゾ鉄化合物(VI)の結晶化度は84.8%であった。

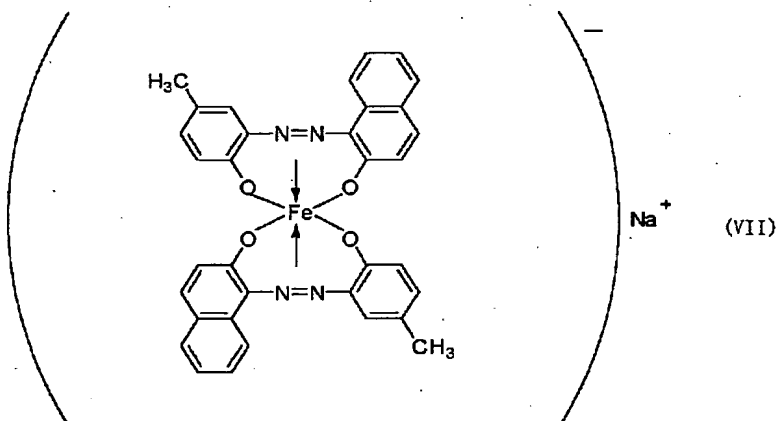
【0229】
【化26】



【0230】＜アゾ鉄化合物製造例7＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に2-ナフトールと、4-メチル-2-アミノフェノールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(VII)で表されるアゾ鉄化合物(VII)を得た。

アゾ鉄化合物(VII)の結晶化度は72.2%であった。

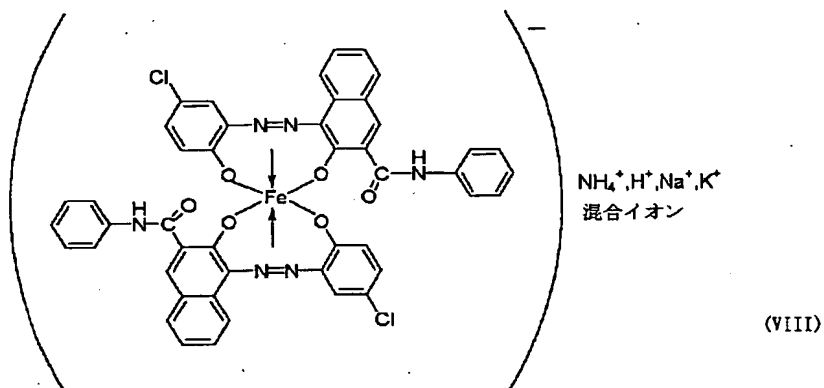
【0231】
【化27】



【0232】＜アゾ鉄化合物製造例8＞アゾ鉄化合物製造例1において、上記化合物38をアゾ鉄化合物製造例1の方法に準じて金属化し下記式(VIII)で表されるアゾ鉄化合物(VIII)を得た。添加剤を調整しカウンターイオンには下記のようなイオンの混合物にし

た。アゾ鉄化合物(VIII)の結晶化度は95.6%であった。

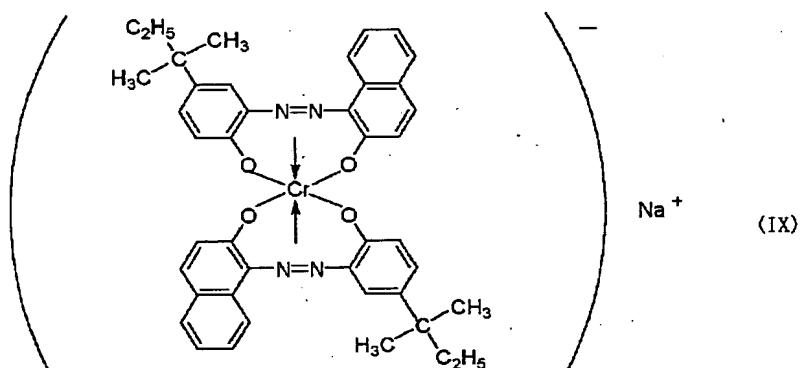
【0233】
【化28】



【0234】＜アゾクロム化合物製造例9＞アゾ鉄化合物製造例1において、2ナフトールと、4-*t*-ペンチル-2-アミノフェノールと、蟻酸クロム(III)を用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(I X)で表されるアゾクロム化合物(I

X)を得た。アゾクロム化合物(I X)の結晶化度は90.7%であった。

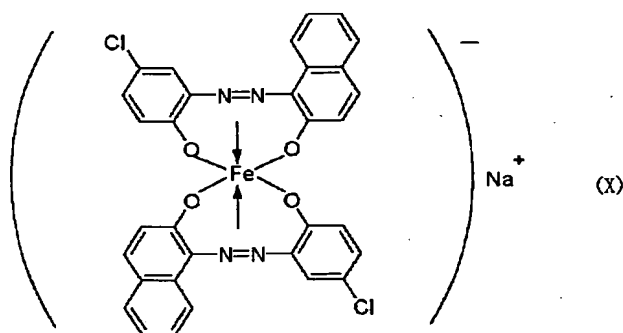
【0235】
【化29】



【0236】＜アゾ鉄化合物製造例10＞アゾ鉄化合物製造例1において、原料に2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式(X)で表されるアゾ鉄化合物(X)を得た。アゾ鉄化

合物(X)の結晶化度は89.6%であった。

【0237】
【化30】



【0238】＜アゾ鉄化合物製造例11＞アゾ鉄化合物製造例7において、イソプロパノール中での結晶化過程を行わずに、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中での反応液を水に分散させ、ろ過・水洗し、乾燥させ

て、アモルファス状のアゾ鉄化合物(X I)を得た。アゾ鉄化合物(X I)の結晶化度は13.8%であった。

【0239】
【表1】

7711酸または7791酸含有ビニル樹脂

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
高分子量成分	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
高/低 (※1)	25/75	25/75	25/75	25/75	25/75	50/50	25/75
P1Mw (※2)	10900	24400	2400	8100	8300	10500	35400
P2Mw (※3)	16万	51万	8万	18万	19万	29万	125万
酸価(mgKOH/g)	7.4	3	8.2	0	35.1	0.4	7.9
Tg	57.8	58.4	56.1	57.3	57.4	57.2	58.2
THF 不溶分	0	0	0	0	0	0	0

※1：高分子量成分樹脂と低分子量成分樹脂との含有割合

※2：低分子量側ビニル(P1)のビニル分子量

※3：高分子量側ビニル(P2)のビニル分子量

【0240】

【表2】

ゲリシジメ基含有ビニル樹脂

	B-1	B-2	B-3	B-4
Mw	20300	61200	2300	19800
塩基価(eq/kg)	0.6	0.3	0.3	1.3
THF 不溶分	0	0	0	0

【0241】＜磁性体製造例＞磁性酸化鉄の生成において、添加する元素の塩の種類および添加量を変化させ、さらにpHを調整することにより、表3に示す磁性体a～cを得た。なお、表3中の含有元素の量は、磁性酸化鉄を基準とした質量%である。

【0242】

【表3】

磁性体	含有元素 (質量%)	個数平均粒径 (μm)	鉄元素の溶解率が20% の時の結晶元素の溶解率 (%)	鉄元素の溶解率が20% の時のAl元素の溶解率 (%)	飽和磁化 (Am^2/kg)	残留磁化 (Am^2/kg)	抗磁力 (kA/m)
磁性体a	珪素0.5//シリカ10.2	0.22	71.3	99.5	85.1	5.3	5.2
磁性体b	珪素0.5	0.20	60.4	-	82.3	4.0	3.7
磁性体c	-	0.21	-	-	84.6	4.7	4.7

- ・上記結着樹脂1
- ・マグネタイト
- ・ポリエチレンワックス
- ・鉄アゾ化合物(I)

上記材料をヘンシェルミキサーで十分に前混合した後、 150°C に設定した二軸混練押し出し機によって、熔融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎物を更に風力分級機で分級し、重量平均径 $8.0\mu\text{m}$ の分級微粉体(トナー粒子)を得た。得られた分級微粉体は、グリシジル基含有ビニル樹脂(B-1)を添加していないものに比べ、熔融混練時の熔融粘度の向上がみられ、架橋反応していることを確認した。さらに、カルボキシル基とグリシジル基の反応

【0243】[実施例1]製造例A-1で得られたアクリル酸及びメタクリル酸ユニット含有ビニル樹脂(樹脂A-1)95質量部及び製造例B-1で得られたグリシジル基含有ビニル樹脂(樹脂B-1)5質量部を、ヘンシェルミキサーにて混合後、二軸混練押出機にて 200°C で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂1を得た。

【0244】

- 100質量部
- 90質量部
- 4質量部
- 2質量部

により、架橋成分が生成し、トナー化によりTHF不溶分が生成した。

【0245】この磁性トナー粒子100質量部と、ヘキサメチルジシラザン処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体(BET $120\text{m}^2/\text{g}$)1.2質量部とを、ヘンシェルミキサーで混合し、目開き $100\mu\text{m}$ のメッシュで篩い負帯電性磁性トナー1を調製した。このトナーの物性を表4に示した。

【0246】得られたトナー1のGPCにおける分子量

分布、重量平均径および酸価の測定を行った。GPCにおける分子量分布は以下の条件で測定した。

【0247】40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流し、試料のTHF溶液を約100μl注入して測定を行った。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料（東ソー社製のF-850、F-80、F-4、A-2500、F-450、F-40、F-2、A-1000、F-288、F-20、F-1、A-500、F-128、F-10、A-5000）により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いた。カラムとしては、昭和電工社製のshodexGPCKF-801、802、803、804、805、806、807、800Pを組み合わせたものを用いた。

【0248】GPC測定用の試料は以下のようにして作製した。トナーをTHFに入れ、数時間放置した後、十分振とうして良く混ぜ（トナーの合一体がなくなるまで）、さらに12時間以上放置した。このとき、THF中へのトナーの放置時間が24時間以上となるようにした。その後、サンプル処理フィルター（マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製）を通過させたものを、GPCの測定試料とした。試料濃度は、樹脂成分が0.1mg/mlとなるように調整した。

【0249】酸価およびトナーの重量平均径は、発明の実施の形態において述べた方法と同様の方法を用いて測定した。

【0250】トナー物性を表4に示す。このトナー1を100質量部と疎水性シリカ微粉体1.2質量部とをヘンシェルミキサーで混合して現像剤を調製した。

【0251】次に、この調製された現像剤を以下に示すような方法によって評価した。評価結果を表5に示す。

【0252】（画出し試験）上記トナーをプロセスカートリッジに入れ、ヒューレットパッカード社製レーザービームプリンターLasarJet4100を用いた。このプロセススピードは140mm/secであった。

【0253】図2に本発明に用いることができるプロセスカートリッジの一例を示す。図2において、1は現像装置、2はトナー容器、3はドラム状の静電潜像保持体（感光体ドラム）、6は現像スリーブ、7はクリーニングブレード、8はトナー層厚規制部材としての弾性ブレード、9はブレード支持部材、13はトナー、14はクリーナ、15は磁石、18はプロセスカートリッジを示す。

【0254】上記設定条件で高温高湿環境下（32.5℃、相対湿度80%）および低温低湿環境下（15℃、相対湿度10%）において画出し試験（画像形成試験）を行い、得られた画像を下記の項目について評価した。

プリントモードは2枚/20secとした。

【0255】（1）画像濃度

通常の複写機用普通紙（75g/m²）に10000枚プリントアウトし、プリント開始時及び終了時の画像濃度の評価を行った。なお、画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用い、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0256】（2）カブリ

通常の複写機用普通紙（75g/m²）に10000枚プリントアウトし、プリント開始時及び終了時のカブリの評価を行った。リフレクトメーター（東京電色（株）製）により測定した転写紙の白色度と、ベタ白をプリント後の転写紙の白色度との比較からカブリを算出した。数値が低いほどカブリが少ない。

【0257】（3）トナー消費量

上記画出し試験機を用いて常温常湿環境（23℃、60%RH）で1000枚画出し後、600dpiの10ドット横線パターンで潜像ライン幅が約420μmになるように設定し、A4サイズ紙に印字率4%の画像を5000枚出力し、現像器内のトナー量の変化から消費量を求めた。さらにベタ黒画像を出力し、このときの画像濃度を確認した。

【0258】（低温定着性、耐高温オフセット性）上記トナーをプロセスカートリッジに入れ、ヒューレットパッカード社製レーザービームプリンターLasarJet4100を用いた。このプロセススピードは140mm/secであった。更に加熱加圧ローラ定着器の加熱ローラの表面温度を120～250℃まで外部から変更できるように改造する以外は、上述の画出し試験で用いた装置と同様の条件を設定した。この加熱ローラ表面の設定温度を5℃刻みに変更させながら常温常湿環境下（25℃、相対湿度60%）にて画像サンプルのプリントアウトを行った。

【0259】（4）低温定着性

上記画像サンプルのプリントアウト終了後の試験紙に4.9kPa（50g/cm²）の加重をかけながら柔らかな薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率（%）が10%以下である最低の温度を定着開始温度として評価を行った。なお、試験紙は定着性に厳しい複写機用普通紙（90g/m²）を使用した。

【0260】（5）耐高温オフセット性

画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、画像上の汚れの程度により耐高温オフセット性を評価した。表5には、画像上の汚れの発生しない最高温度を高温オフセットフリー始点として示した。なお、試験紙としてオフセットの発生しやすい複写機用普通紙（60g/m²）を使用した。

【0261】（6）飛び散り評価レベル

本実施例中において飛び散りの評価は、グラフィカルな

画像の画質に関わる微細な細線での飛び散り評価であり、文字ラインにおける飛び散りよりも、より飛び散りやすい100 μ mラインでの飛び散り評価である。その評価ランク基準は下記の通りである。

A：全く飛び散りがない。

B：飛び散り部分が数ヵ所存在するが、実用上問題のないレベル。

C：飛び散り部分が多数存在し、実用上問題となるレベル。

D：全てのライン画像で飛び散りが無数に発生。

【0262】(7) 耐ブロッキング性評価

【耐ブロッキング性評価】約10gのトナーを100ccのポリカップに入れ、50℃で3日間放置した後、トナーへの影響を目視で評価した。

A：非常に良好（変化なし）

B：良好（凝集体が見られるが容易にほぐれる）

C：実用可（ほぐれにくい）

D：実用不可（ケーキング）

【0263】(8) 加圧ローラー汚れ

加圧ローラー汚れ性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし4000枚後の加圧ローラー汚れの程度により評価した。

A：画像、加圧ローラー共に汚れがない

B：加圧ローラーに軽微な汚れ発生したが画像上は問題ないレベル

C：加圧ローラーに著しい汚れが発生し、画像上にも汚れが発生した

【0264】【実施例2～15】表4に記載されているようにトナーの処方を変えた以外は、実施例1と同様の方法を用いてトナー2～15を製造し、トナー1と同様

の方法により物性の測定を行った。結着樹脂は樹脂Aと樹脂Bを実施例1と同様に調整し結着樹脂1～8とした。トナー物性を表4に示す。これらトナー2～15について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0265】【比較例1】実施例1において、アゾ鉄化合物(I)の代わりにアゾクロム化合物(IX)を用い、さらに表4に記載されているようにトナーの処方を変えた以外は、実施例1と同様の方法を用いてトナー16を製造し、トナー1と同様の方法により物性の測定を行った。トナー物性を表4に示す。このトナー16について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0266】【比較例2】実施例1において、アゾ鉄化合物(I)の代わりに荷電制御剤(X)を用い、更に表4に記載されているようにトナーの処方を代えた以外は実施例1と同様の方法を用いてトナー17を製造し、トナー1と同様の方法により物性の測定を行った。トナー物性を表4に示す。トナー17について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0267】【比較例3、4、5】表4に記載されているようにトナーの処方を変えた以外は、実施例1と同様の方法を用いてトナー18、19、20を製造し、トナー1と同様の方法により物性の測定を行った。結着樹脂は樹脂Aと樹脂Bを実施例1と同様に調整し結着樹脂1～8とした。トナー物性を表4に示す。これらトナー18、19、20について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0268】

【表4】

【0269】

	実1	実2	実3	実4	実5	実6	実7	実8	実9	実10	実11	実12	実13	実14	実15	比1	比2	比3	比4	比5
ト-No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
結晶性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	5	1	1	1	1	6	7	8
加減'物'基 含有率	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-5	A-6	A-1	A-1	A-1	A-1	A-4	A-6	A-1
ゲル'物'基 含有率	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-3	B-4	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-4	-
加減'物'基1当量 に対するゲル'物'基の当量	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.47	0.1	0.13	0.11	0.19	0.19	0.19	0.19	0	11.8	0
荷電傾向	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	XI	I	I	I	I	I	I	IX	X	XI	XI	XI
磁特性	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	c	a	a	a	a	a
断面 (ト)	7.0	6.8	7.1	7.1	6.9	6.6	6.7	7.2	7.1	1.9	6.7	32.0	7.0	6.9	6.9	6.9	7.1	0.0	0.2	7.8
ビ'分子重 (ト)	9700	10000	9300	9200	9500	10200	9800	9600	10100	23100	2300	7000	92600	9700	10000	9800	9500	9200	10600	10000
ビ'分子重1	25.0万	24.3万	25.5万	24.0万	25.2万	26.1万	24.6万	25.1万	25.7万	235万	8.0万	18.1万	131万	24.7万	25.0万	24.8万	24.0万	23.0万	27.5万	25.1万
ビ'分子重2	237万	271万	216万	248万	239万	255万	242万	244万	250万	-	-	-	-	238万	241万	240万	245万	-	-	-
ビ'面積比 (ト)	20%	18%	19%	22%	17%	20%	19%	17%	18%	10%	6%	17%	19%	21%	19%	19%	20%	22%	27%	23%
T _g (ト)	55.3	54.8	54.7	54.9	55.0	54.5	54.2	54.9	55.1	57.3	53.8	55.1	58.0	54.5	54.3	54.3	54.8	54.1	57.0	53.9
THF不溶分 (ト)	21.2%	20.5%	23.1%	21.8%	22.9%	25.1%	21.0%	22.5%	25.8%	16.2%	5.0%	50.1%	10.1%	22.6%	23.6%	24.4%	23.1%	0.0%	19.8%	0.0%
ト平均分子重 (Mn)	5600	5900	5500	5400	5600	5900	5800	6000	5900	7600	1100	4100	8200	5900	5900	6100	5900	5500	5900	5400
ト平均分子重 (Mw)	16.1万	17.3万	15.9万	16.0万	16.9万	16.2万	16.5万	17.0万	16.4万	15.2万	6.1万	6.7万	14.4万	16.8万	16.5万	16.4万	16.8万	5.8万	6.4万	6.2万
ト重量平均径 (μm)	6.2	6.3	6.3	6.2	6.4	6.3	6.2	6.2	6.2	6.3	6.2	6.3	6.3	6.3	6.2	6.4	6.3	6.3	5.2	6.2

【表5】

	例No.	耐カブリ性	定着性 (°C)	耐カブリ性	耐カブリ性	画像濃度 (高温 高温)		画像濃度 (低温 低温)		飛び散り	消費量	加圧ロー汚れ
						初期	1万枚耐久後	初期	1万枚耐久後			
実1	1	>240	135	A	A	1.41	1.42	1.45	1.41	0.7	35	A
実2	2	>240	135	A	A	1.40	1.43	1.41	1.42	0.7	35	A
実3	3	>240	135	A	A	1.42	1.41	1.42	1.40	0.6	36	A
実4	4	>240	135	A	A	1.36	1.39	1.40	1.41	1.1	38	A
実5	5	>240	135	A	A	1.37	1.38	1.38	1.39	1.7	41	A
実6	6	>240	135	A	A	1.36	1.38	1.37	1.38	1.5	40	A
実7	7	>240	135	A	A	1.34	1.33	1.34	1.32	2.1	45	A
実8	8	240	140	A	A	1.23	1.24	1.26	1.28	2.6	46	A
実9	9	240	140	A	A	1.22	1.23	1.25	1.26	2.8	45	A
実10	10	235	140	A	A	1.38	1.39	1.40	1.42	1.0	36	A
実11	11	220	130	B	B	1.33	1.34	1.34	1.30	2.2	35	A
実12	12	>240	145	A	A	1.35	1.32	1.30	1.34	2.1	37	B
実13	13	>240	150	A	A	1.32	1.34	1.36	1.33	2.3	38	B
実14	14	>240	135	A	A	1.41	1.42	1.44	1.42	0.9	39	A
実15	15	>240	135	A	A	1.40	1.43	1.41	1.45	0.8	35	A
比1	16	235	140	A	A	1.14	1.09	1.18	1.15	3.6	45	B
比2	17	235	140	A	A	1.10	1.12	1.12	1.12	3.7	46	B
比3	18	210	140	B	B	1.22	1.16	1.25	1.19	3.0	45	C
比4	19	235	140	A	A	1.24	1.19	1.25	1.18	3.2	46	B
比5	20	210	140	B	B	1.24	1.17	1.24	1.16	3.3	47	B

【0270】

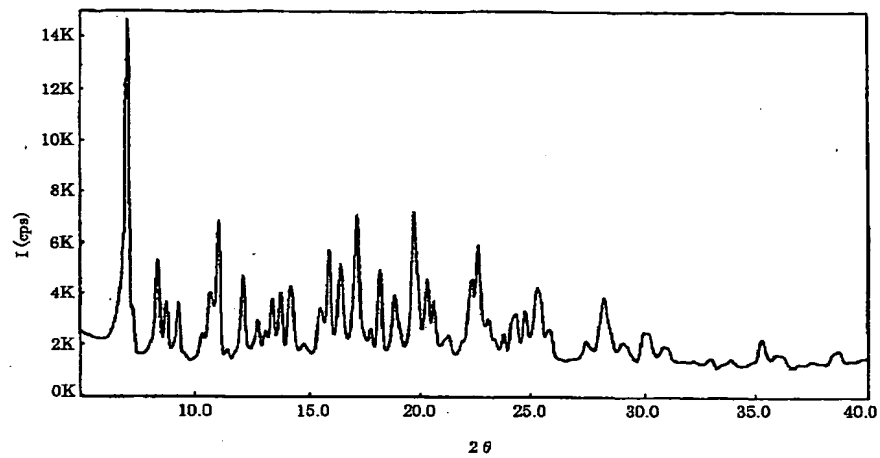
【発明の効果】本発明によれば、長期の使用においても高画質、高画像濃度を維持し、環境安定性に優れ、カブリや飛び散りの少ないライン画像への過剰なトナーの載りを抑制し、トナー消費量が従来に比べ少ない提供することができる。

【図面の簡単な説明】

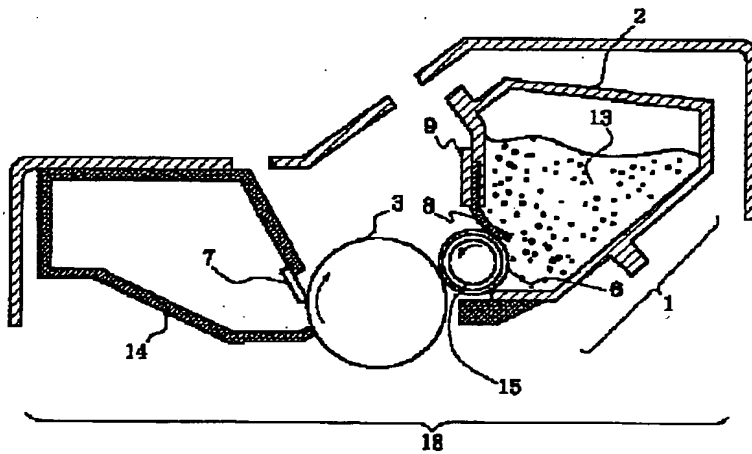
【図1】本発明のアゾ鉄化合物（I）のX線回折スペクトルを示す。

【図2】本発明に用いることができるプロセスカートリッジの一例を示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

C 0 9 B 45/22

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

テーマコード (参考)

1 0 1

3 0 1

(72) 発明者 遊佐 寛

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 山崎 克久

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 小川 吉寛

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 森部 修平

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 谷川 博英
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA02 CA04 CA25 CB03
CB06 CB13 DA02 EA05 EA06
EA07 EA10